



Emballlements thermiques de réactions: Etude des méthodes de dimensionnement des événements de sécurité applicables aux systèmes hybrides non tempérés.

Wilfried Saturnin Minko

► To cite this version:

Wilfried Saturnin Minko. Emballlements thermiques de réactions: Etude des méthodes de dimensionnement des événements de sécurité applicables aux systèmes hybrides non tempérés.. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2008. Français. NNT: . tel-00372536

HAL Id: tel-00372536

<https://theses.hal.science/tel-00372536>

Submitted on 1 Apr 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre : **509 GP**

THESE
présentée par

Wilfried Saturnin MINKO

Pour obtenir le grade de Docteur
De l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Génie des Procédés

**Emballlements thermiques de réactions : Etude des méthodes
de dimensionnement des événements de sécurité applicables aux
systèmes hybrides non tempérés.**

Soutenue à Saint-Étienne le 18 décembre 2008.

Membres du jury

Président :	BULTEL Yann	Professeur INPG Grenoble.
Rapporteurs :	LAURENT André	Professeur émérite ENSIC Nancy.
	GABAS Nadine	Professeur ENSIACET Toulouse.
Examineurs :	KAZMIERCZAK Marc	Ingénieur INERIS.
	GUSTIN Jean-Louis	Ingénieur Rhodia.
	HOFF Christian	Ingénieur Sanofi Aventis.
	VECHOT Luc	Docteur, Ingénieur HSL (Grande Bretagne).
Directeur de thèse :	BIGOT Jean-Pierre	Maître de recherches, ENSMSE.

Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
 A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
 G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
 J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
 E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I
 O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
 P. BURLAT Professeur – Centre G2I
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
CARRARO	Laurent	PR 1	Mathématiques Appliquées	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
KLÖCKER	Helmuth	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences de la Terre	SITE
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 1 Professeur 1^{ère} catégorie
 PR 2 Professeur 2^{ème} catégorie
 MA(MDC) Maître assistant
 DR (DR1) Directeur de recherche
 Ing. Ingénieur
 MR(DR2) Maître de recherche
 CR Chargé de recherche
 EC Enseignant-chercheur
 ICM Ingénieur en chef des mines

Centres :

SMS Sciences des Matériaux et des Structures
 SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels
 SITE Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
 G2I Génie Industriel et Informatique
 CMP Centre de Microélectronique de Provence
 CIS Centre Ingénierie et Santé



N° d'ordre : **509 GP**

THESE
Présentée par

Wilfried Saturnin MINKO

Pour obtenir le grade de Docteur
De l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Génie des Procédés

**Emballlements thermiques de réactions : Etude des méthodes
de dimensionnement des événements de sécurité applicables aux
systèmes hybrides non tempérés.**

Soutenue à Saint-Étienne le 18 décembre 2008.

Membres du jury

Président :	BULTEL Yann	Professeur INPG Grenoble.
Rapporteurs :	LAURENT André	Professeur émérite ENSIC Nancy.
	GABAS Nadine	Professeur ENSIACET Toulouse.
Examineurs :	KAZMIERCZAK Marc	Ingénieur INERIS.
	GUSTIN Jean-Louis	Ingénieur Rhodia.
	HOFF Christian	Ingénieur Sanofi Aventis.
	VECHOT Luc	Docteur, Ingénieur HSL (Grande Bretagne).
Directeur de thèse :	BIGOT Jean-Pierre	Maître de recherches, ENSMSE.

À ma famille.

À ma mère M-T Zoula Hatou Malem.

Remerciements

J'adresse mes profonds et sincères remerciements à Jean-Pierre BIGOT, mon directeur de thèse. D'abord pour m'avoir choisi pour suivre cette étude, puis pour n'avoir jamais cessé de jouer pleinement ton rôle de directeur. Merci pour ta profonde humanité, ta disponibilité, ta rigueur scientifique et surtout pour ta sincérité. En réalisant cette thèse sous ta direction, j'ai également découvert un homme généreux et de grande compassion. Que tu trouves ici l'expression de ma reconnaissance.

Merci à Gérard THOMAS, directeur du centre SPIN durant ma thèse, pour m'avoir accueilli au sein ses équipes de travail.

Merci à tout le personnel du centre SPIN pour leur accueil et leur disponibilité. Merci particulièrement à tous ceux qui, n'étant pas directement concernés par mon travail, ont fini par y passer un temps considérable pour m'aider. Merci à Philippe BREUIL pour ton aide dans les nombreux problèmes d'électronique que j'ai eus tout au long de ma thèse. Merci à tous les techniciens du centre SPIN. Je pense particulièrement à Alain LALLEMAND, Fabien CHAUVY mon ami et à Richard DROGO le sportif invétéré. Merci pour avoir su répondre à mes problèmes de tous genres. Merci à Jean-Claude MARCHAND pour tes conseils aussi simples qu'efficaces. Sans votre soutien à tous, Jean-Pierre, Luc et moi-même aurions eu bien du mal à développer notre maquette. Merci à Joëlle VERNEY et à Stéphanie JAVELLE, secrétaires du département GENERIC et du centre SPIN, je ne me souviens pas d'une seule question que je vous ais posée qui n'ait trouvé réponse. Merci à Jérôme MANCUSO, informaticien du centre SPIN, pour avoir pris le temps de réparer mes ordinateurs à chaque demande. Même si j'attends toujours qu'ils fonctionnent (bien sûr, c'est un blague).

Merci à toute l'équipe INERIS qui a suivi de prêt le déroulement de cette thèse. Merci à Marc KAZMIERCZAC et à Patricia VICOT pour tous nos échanges chaleureux, vos observations avisées sur les orientations scientifiques et les solutions techniques.

Merci à Yann BULTEL, président de mon jury de thèse et mon ancien professeur à l'ENSEEG, d'avoir accepté mon invitation à y faire partie. Merci à André LAURENT et à Nadine GABAS, rapporteurs de ma thèse. Votre accord pour cette charge fut un honneur pour moi. Merci à Jean-Louis GUSTIN et à Christian HOFF d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Merci pour nos échanges tout au long de ma thèse, ils nous ont permis de conforter nos orientations. Merci au Dr Luc VECHOT, mon prédécesseur, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse ! Merci pour cette année "d'initiation" passée ensemble. Le remarquable travail que tu as réalisé m'a vraiment donné du fil à retordre, difficile de passer après ! Trouve ici l'expression de ma sincère amitié. J'espère que nous conserverons nos rapports et que nous aurons d'autres opportunités pour travailler ensemble.

Merci à toutes les personnes que j'ai côtoyées à l'école des mines de Saint-Etienne. Difficile de citer tout le monde, je m'en excuse par avance. Beaucoup sont devenus des amis et j'espère que nous réussirons à garder ces relations. Merci à Nicolas TONNET et à Yamina OUABBAS, mes deux voisins de bureau successifs, pour la bonne humeur et les bons moments passés ensemble. Merci à la plus belle équipe de football de l'école et à Assane THIAM qui l'a initiée. Merci à Virginie WIKTOR pour tes blagues en rafale sur moi. Je dois reconnaître que je les cherche bien. Merci pour ton soutien dans ma phase de rédaction : sans les vitamines de tes kiwis du matin, je pense que je n'y serais toujours pas arrivé. Merci à Najih BOUMAHDI, Franck et Marie DIERDRO, Fatima-Zahra EL HENTATI, Hanane HAKIM, mon ami Ba Hung LE et là je suis sûr que j'en oublie, pour tous les moments passés ensemble à renouveler le monde dans des discussions interminables. Nous n'y sommes pas encore arrivés, alors j'espère que nos discussions continueront.

Merci à tous mes amis, je ne peux pas tous vous citer ici. Merci à mes frères du Lycée de l'Amitié de Libreville (encore dit Koweït, vous vous reconnaissez). Votre présence à mes côtés est un véritable réconfort. Merci à tous les membres de l'Association des Gabonais de Saint-Étienne, qui ont su préserver une atmosphère familiale autour de moi. Un merci particulier à Bernard MOUELE qui n'a pas hésité à m'ouvrir les portes de sa maison à mon arrivée sur Saint-Étienne. Merci à vous Aminata BIALHO et Marilynne ROMERO, pour votre disponibilité lors de ma soutenance.

Merci à ma sœur d'adoption, Kelly GIRONA, à toute ta famille qui m'a ouvert son cœur et qui est aussi devenu la mienne.

Merci à ma famille, qui de loin, m'a soutenu depuis le début de mon aventure en France. Merci à toi maman. J'espère que tu trouveras ici des éléments de réconfort pour tous tes efforts. Je t'en suis éternellement reconnaissant. Merci à mon frère Francis OTSE NZE, pour ta présence et ton soutien. Merci à ma tante Solange Audrey NZE ODZA, toi qui m'as accueilli en France, pour tout le réconfort que tu m'as apporté.

Merci à Emmilienne MIMBOUI ETHO, toi qui partages ma vie. Merci d'avoir accepté l'éloignement et le peu de disponibilité induits par cette thèse. Je t'en suis reconnaissant. Pour le reste, toi-même tu sais.

Table des Matières

Introduction : contexte général.....	1
PARTIE I : Etude bibliographique	3
Introduction générale : les événements de sécurité pour la protection des enceintes contre les emballements de réactions.	5
I La Méthodologie DIERS : Dimensionnement des événements par une méthode stationnaire.	9
I.A Le screening : détermination du scénario majorant (pire des cas ou "worst case").....	10
I.A.1 Caractérisation cinétique et thermodynamique des systèmes.....	11
I.A.2 Etudes expérimentales pour le screening et le dimensionnement des événements.....	14
I.A.3 Caractérisation hydrodynamique des systèmes.....	15
I.B Méthodes "classiques" de dimensionnement des événements.....	26
I.B.1 Dimensionnement des événements pour les systèmes vapogènes.....	27
I.B.2 Dimensionnement des événements pour les systèmes hybrides tempérés.	30
I.B.3 Dimensionnement des événements pour les systèmes hybrides non tempérés.	31
I.B.4 Dimensionnement des événements pour les systèmes gazogènes.	32
I.B.5 Mesure expérimentale de la vitesse spécifique de production de gaz par VSP.....	33
I.B.6 Application de la méthode DIERS sur les cas réels : problème de surdimensionnement.	36
I.C Dimensionnement des événements pour les systèmes non tempérés : Méthodologies dérivées du DIERS.....	38
I.C.1 La méthode de Creed & Fauske (1990) : prise en compte de l'effet de la vaporisation.	38
I.C.2 Prise en compte de la masse évacuée selon Leung.	41
II Dimensionnement des événements par similitude.	42
Introduction au dimensionnement par similitude.....	42
II.A Le « Direct Scaling ».....	44
II.A.1 Principes du «direct scaling».....	44
II.A.2 Avantages et limites de la méthode du «direct scaling».....	44
II.B L'installation en similitude ONU 10 L.	45
II.B.1 Principe de l'installation ONU 10 L.	45
II.B.2 Avantages et limites de la méthode ONU 10 L.....	46
II.C L'installation EMSE "en similitude 0,1 L" (Véchet et al. 2008).....	47
II.C.1 La ligne d'événement : simulation du fonctionnement d'un disque de rupture.....	47
II.C.2 Le système de mesure de la masse évacuée à travers la ligne d'événement.....	49
II.C.3 Avantages et limites de la maquette en similitude à 0,1 L.....	50
III Définition d'un système non tempéré.....	52
Introduction.....	52
III.A Système hybride tempéré ou non tempéré selon la littérature.....	53
III.B Synthèse : notre définition d'un système hybride non tempéré.....	55

Conclusion de l'étude bibliographique : Rappel des problématiques et introduction des démarches globales.	56
PARTIE II : Etude Expérimentale.....	59
I Améliorations technologiques et compléments à la maquette en similitude.	61
I.A Augmentation de la vitesse de montée en pression dans l'enceinte VSP2 4 L..	61
I.A.1 Objectif.....	61
I.A.2 Principe des modifications réalisées et résultats expérimentaux.....	61
Conclusions sur l'augmentation de la vitesse de pressurisation de l'enceinte VSP 4L.....	63
I.B Augmentation de la vitesse de dépressurisation de l'enceinte VSP2-4L.	64
I.B.1 Objectifs.....	64
I.B.2 Principe de la modification :.....	64
I.B.3 Evaluation de la modification.....	65
Conclusion sur l'amélioration de la détente de l'enceinte VSP 4L.....	67
Conclusion générale sur les améliorations technologiques	67
I.C Complément à la maquette en similitude : système de mesure du volume de gaz évacué à travers la ligne d'évent.....	68
Introduction.....	68
I.C.1 Développement d'une méthode pour la mesure du volume de gaz.....	69
I.C.2 Utilisation du système de mesure du volume de gaz sur un emballage de réaction.....	73
Conclusion sur la méthode développée : limites et améliorations possibles.....	75
I.D Modification de la ligne d'évent.	75
I.D.1 Contexte.....	75
I.D.2 Améliorations réalisées.....	76
II Etude de la décomposition thermique de 2 peroxydes organiques : le tBPEH et le peroxyde de dicumyl.....	79
II.A Sélection des peroxydes et des solvants.....	79
II.A.1 Sélection et présentation des peroxydes.....	79
II.A.2 Sélection des solvants.....	85
Conclusion sur les nouveaux systèmes chimiques sélectionnés.....	86
II.B Définition des études expérimentales réalisées.....	87
II.B.1 Caractérisation des systèmes réactionnels : tests calorimétriques.....	87
II.B.2 Etude des échanges thermiques induits par la maquette : tests en configuration maquette fermée.....	88
II.B.3 Etude du blowdown et évaluation des méthodes de dimensionnement des événements pour les systèmes hybrides non tempérés : tests en configuration maquette.....	89
II.B.4 Conditions opératoires générales.....	89
II.C Description générale du déroulement des essais.	91
II.C.1 Déroulement des essais en cellule ouverte.....	91
II.C.2 Déroulement des essais en cellule fermée (et en maquette fermée).....	92
II.C.3 Déroulement des essais en configuration maquette.....	93
II.D Remarques générales sur l'étude expérimentale des nouveaux systèmes chimiques.	94
II.E Quelques précautions sur l'usage des essais expérimentaux.	95
II.E.1 Limites de l'adiabaticité du VSP2®.....	95
II.E.2 Stabilité thermique des solvants organiques.....	99

Conclusion sur l'étude expérimentale.....	101
PARTIE III : Discussion sur les résultats expérimentaux.	103
I Caractérisation des solutions testées : à la recherche d'un système purement gassy et de systèmes hybrides non tempérés.....	105
I.A Etude des essais en cellule fermée.	105
I.A.1 Estimation des pressions de gaz incondensable et vapeur à T_{\max}	105
I.A.2 Test : est-ce bien une pression de vapeur ?	107
I.A.3 Ecarts à la pression de vapeur saturante du solvant : produits de décomposition et cinétique de vaporisation.	108
Conclusion sur l'analyse des essais en cellule fermée.	110
I.B Etude des essais en cellule ouverte.....	111
I.B.1 Sensibilité de la cinétique à la vaporisation.	111
I.B.2 Conclusion sur l'étude de la sensibilité des systèmes chimiques à la vaporisation.	114
I.C Classification des solutions selon les méthodes DIERS : le diagramme de décision VSP (Leung 2003).	114
I.C.1 Deux exemples : DCP 40 % en masse dans le butyrate et dans le xylène.	115
I.C.2 Synthèse sur les autres solutions.	116
II Evaluation de la vitesse de production de gaz ($\dot{n}_{g,\max}$) : comparaison des méthodes.....	117
II.A Etude HSL (Etchells et al. (1998b))......	117
II.B Analyse de nos essais calorimétriques.....	119
II.B.1 Application à un système proche du pur gassy : DCP 40 % dans le butyrate.	119
II.B.2 Application à deux systèmes sensibles à la vaporisation : DCP 40 % et tBPEH 25 % dans le xylène.	121
II.C Discussion sur les quantités de gaz absorbé.....	122
III Etude des fuites thermiques : validation/extension de l'usage de la maquette à 0.1 L.	125
III.A Validation de l'usage de la maquette en simulation incendie.	125
III.B Validation de l'usage de la maquette en mode adiabatique.	127
III.C Analyse du problème des fuites sur la maquette.	128
IV Déroulement du blowdown.....	131
IV.A Evolution de Pmax en fonction des rapports A/V.	131
IV.B Les aspects thermiques du blowdown.....	132
IV.B.1 La température d'ouverture de l'évent (T_{set}).....	132
IV.B.2 Evolution de la température avec la pression et le temps.	134
IV.B.3 La température maximale et ΔT_r	140
IV.B.4 La vitesse de montée en température : mesure de la cinétique de décomposition.....	143
Conclusions sur les aspects thermiques du blowdown.	145
IV.C Les régimes d'écoulement durant le blowdown.....	146
IV.C.1 Un système presque pur gassy : le DCP 40 % dans le butyrate.	147
IV.C.2 Un système très sensible à la vaporisation : le DCP 40 % dans le xylène.	150
IV.C.3 Un système de sensibilité intermédiaire à la vaporisation : le tBPEH 25 % dans le xylène.	154

Conclusions sur les régimes d'écoulement à l'évent.....	156
IV.D Bilan matière du blowdown.	157
IV.D.1 Discussion sur le volume de liquide évacué.....	157
IV.D.2 Discussion sur le nombre de mole de gaz évacué.....	160
V Calcul des événements selon la méthodologie DIERS : confrontation avec les résultats de la maquette en similitude 0,1 L.	164
V.A Mesure du caractère surdimensionnant.	164
V.A.1 Rappel sur le calcul d'aires d'événements selon la méthode DIERS.....	164
V.A.2 Application des calculs DIERS à un système (presque) pur gazogène et à partir d'essai en VSP cellule ouverte.....	167
V.A.3 Application des calculs DIERS à des systèmes hybrides non tempérés et à partir d'essais VSP en cellule ouverte.	169
V.A.4 Application des calculs DIERS à partir d'essai VSP en cellule fermée.....	173
V.A.5 Synthèse de l'application des calculs DIERS sur les systèmes testés.	175
V.B Recherche de l'origine du facteur de surdimensionnement de la méthode DIERS grâce aux essais en maquette.....	177
V.B.1 Principe des calculs.....	177
V.B.2 Application à un système proche du pur gassy : cas du DCP 40 % dans le butyrate.	181
V.B.3 Evaluation des contributions au surdimensionnement pour des systèmes hybrides non tempérés.	188
V.B.4 Analyse de l'origine du surdimensionnement dans le cas d'un hybride non tempéré quand la réalité de l'écoulement est monophasique gaz avec une faible influence de la vaporisation.....	189
V.B.5 Analyse de l'origine du surdimensionnement dans le cas d'un hybride non tempéré quand la réalité de l'écoulement est monophasique gaz avec une influence notable de la vaporisation.....	192
V.B.6 Analyse de l'origine du surdimensionnement dans le cas d'un hybride non tempéré quand la réalité de l'écoulement est diphasique avec une faible influence de la vaporisation.	195
V.B.7 Analyse de l'origine du surdimensionnement dans le cas d'un hybride non tempéré quand la réalité de l'écoulement est diphasique avec une influence notable de la vaporisation..	197
V.B.8 Analyse de l'origine du surdimensionnement dans le cas d'un hybride non tempéré quand la réalité de l'écoulement est diphasique avec une grande influence de la vaporisation. ...	199
V.B.9 Synthèse et discussion sur la logique.....	204
V.C La solution HPOC 30 % dans le butyrate est-elle un cas particulier ?	206
Introduction.	206
V.C.1 Mise en évidence du facteur de surdimensionnement dans le cas du système HPOC 30 % dans butyrate en simulation incendie.....	206
V.C.2 Evaluation des contributions au surdimensionnement dans le cas du système HPOC 30 % dans butyrate en simulation incendie pour les essais D et F.	209
V.C.3 Analyse du surdimensionnement non expliqué dans le cas de l'essai D.....	210
V.C.4 Analyse du surdimensionnement non expliqué dans le cas de l'essai F.....	211
Conclusion sur le cas particulier de HPOC 30 % dans le butyrate en simulation incendie.	212
Conclusions générales et perspectives.....	213
Références bibliographiques.....	219
ANNEXES	223

Glossaire

Blowdown	Vidange d'une enceinte sous pression à travers une ligne d'évent.
Churn-turbulent	Régime hydrodynamique dans un réacteur (formation de bulles qui se déforment dans leur mouvement).
DCP ou DP	Dicumyl Peroxide ou Peroxyde de Dicumyl.
DSC	Calorimétrie Différentielle à Balayage.
FDS	Fiche de Données Sécurités d'un produit chimique.
Gaz	Lorsque nous parlons de gaz, il s'agit de composés gazeux dans les conditions normales de température et de pression, sans équilibre thermodynamique avec une phase liquide.
Gassy ou Gazogène	Réaction produisant des gaz incondensable.
HPOC	Hydroperoxyde de Cumène.
Level-swell	Terme utilisé pour traiter des phénomènes de d'élévation de niveau de liquide dans un réacteur due à la présence de gaz ou de vapeur en son sein.
tBPEH	ter-butylperoxy2ethyl hexanoate.
Turnaround	Paroxysme d'une réaction. Dans le cas des essais maquette pour les systèmes non tempérés, nous avons considéré que le turnaround correspond à P_{\max} .
Vapour ou Vapogène	Réaction produisant des vapeurs condensables.
Vapeur	Phase gaz issue de la vaporisation d'une phase liquide avec laquelle elle est supposée être en équilibre thermodynamique (condensable).
VSP	Vent Sizing Package (Calorimètre pseudo adiabatique de FAI)
SADT	Self-Accelerated Decomposition Temperature (<i>Température de décomposition auto-accélérée ou TDAA</i>).

Nomenclature

A	Aire de l'évent (m^2).
$A_{DIERS, 1\phi}$	Aire de l'évent calculée selon la méthodologie DIERS en considérant un écoulement monophasique gaz.
$A_{DIERS, 2\phi}$	Aire de l'évent calculée selon la méthodologie DIERS en considérant un écoulement diphasique.
A_{OC}	Aire d'évent calculée à partir d'un essai calorimétrique en cellule ouverte.
A_{CC}	Aire d'évent calculée à partir d'un essai calorimétrique en cellule fermée.
A_x	Aire de la section droite du réacteur.
C_D	Coefficient de débit pour l'écoulement d'un gaz avec changement de section de passage.
CV	Coefficient de débit des vannes.
C_p et C_v	Capacités thermiques massiques respectivement à pression et à volume constant
E_a	Energie d'activation apparente (J/mol).
F	Facteur de surdimensionnement des méthodes DIERS par rapport aux résultats en maquette.
F_{gaz}	Facteur de surdimensionnement obtenu en faisant l'hypothèse d'un écoulement monophasique gaz.
$F_{2\phi}$	Facteur de surdimensionnement obtenu en faisant l'hypothèse d'un écoulement diphasique.
g	Accélération gravitationnelle (m/s^2).
G	Flux massique à l'évent ($kg/(m^2.s)$).
G_C	Flux massique critique à l'évent ($kg/(m^2.s)$).
G^*	Le flux massique adimensionnel.
G_C^*	Flux massique critique adimensionnel.
$G_{HEM, hom}$	Flux massique à l'évent calculé suivant le modèle HEM et en considérant un écoulement diphasique homogène.
h_{vl} ou h_{vl}	Enthalpie massique de vaporisation du mélange (J/kg).
$J_{g\infty}$	Vitesse superficielle du gaz ou de la vapeur au-dessus du liquide (m/s).
m	Masse réactive (Kg).
m_t	Masse de l'échantillon de test calorimétrique (RSST, VSP, Phi Tech...).
\dot{m}_g	Vitesse spécifique de production massique de gag ($kg_{gaz}/(kg_{mélange}.s)$).
M_w	Masse molaire du gaz (kg/mol).
n_G	Nombre de mole de gaz incondensables.

$\dot{n}_{g,max}$	Vitesse maximale de production de gaz (mol/mol/s).
n_t	Nombre total initial de mole de peroxyde (mol).
$(\dot{N}_g)_{Tset}$ et $(\dot{N}_v)_{Tset}$	Respectivement les vitesses volumiques de production de gaz et de vapeur mesurées lors d'un tests en calorimétrie adiabatique en cellule ouverte sous Pset.
P	Pression (prise généralement en bar abs sauf indication contraire).
$P_{after\ set}$	Pression minimale atteinte entre les deux pics de pression.
P_b	Contre pression (back pressure).
P_{cor}	Pression corrigée des inertes et de la pression de vapeur du mélange.
P_e	pression dans l'enceinte de confinement d'un essai calorimétrique en cellule ouverte (RSST ou VSP).
P_{end}	Pression finale après refroidissement (essais calorimétriques).
P_{max}	Pression maximale atteinte.
P_{MAP}	Pression maximale admissible.
Ps ou Pset	Pression d'ouverture de l'évent.
$\dot{P}_{max} = (dP/dt)_{max}$	Vitesse maximale de pressurisation (bar/s ou Pa/s).
\bar{P}	Pression moyenne dans l'enceinte.
\bar{P}_v	Pression partielle de vapeur moyenne.
Q_{rxn}	Vitesse de production de chaleur par la réaction (J/s).
q_{rxn}	Vitesse spécifique de production de chaleur par la réaction (J/(Kg.s)).
$\dot{Q}_{g,max} (mol / kg / s)$	Débit molaire de production de gaz par unité de masse du mélange réactionnel.
R	Constante des gaz parfaits (prise égale à 8,31 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹).
T	Température (en K ou en °C).
$T_{after\ set}$	Température correspondant à $P_{after\ set}$.
T_e	Température dans l'enceinte de confinement d'un essai calorimétrique en cellule ouverte (RSST ou VSP).
T_{eb}	Température d'ébullition (°C ou K).
Ts ou Tset	Température d'ouverture de l'évent.
\dot{T}_{ext}	Vitesse de réchauffement d'un mélange imposée par une source extérieure à la réaction (rampe de simulation incendie).
$(T)_{m_{g\ max}}$	Température correspondant à la vitesse maximale de production de gaz.
U_{∞}	Vitesse ascensionnelle des bulles.
V	Volume du réacteur.
V_e	Volume de confinement des calorimètres VSP et RSST.

V_{test} ou V_g	Volume de la phase gaz dans la cellule d'essai calorimétrique.
\dot{V}_V	Débit volumique de production de vapeur (m^3/s).
v_{lv} ou v_{fg}	Changement de volume spécifique dû à la vaporisation.
v :	Volume spécifique (m^3/kg).
v_i :	Volume spécifique du fluide entrant dans l'évent.
v_l	Volume spécifique de la phase liquide.
W	Débit massique d'évacuation à l'évent (Kg/s).
x_{gi}	Titre massique de gaz à l'entrée de l'évent.

Caractères grecs

α_i :	Taux de vide à l'entrée de l'évent.
$\bar{\alpha}$:	Taux de vide moyen dans le réacteur.
α_D :	Fraction de vide qui permet tout juste un désengagement liquide gaz complet.
Δt_p :	Temps de vidange d'un réacteur sous l'action d'un événement.
ΔT_r :	Augmentation de la température due à la réaction.
$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{\text{set}}$ et $\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{\text{max}}$	Vitesses d'augmentation de la température respectivement à la pression d'ouverture (P_{set}) et maximale.
$\Delta T = T(P_{\text{max}}) - T(P_{\text{set}})$	Variation de température entre la pression d'ouverture et la pression maximale.
η_c :	Rapport de pression critique.
φ :	Facteur d'adiabaticité du réacteur.
γ :	Rapport de capacités calorifiques ($= C_p / C_v$).
ρ :	Masse volumique (kg/m^3).
ρ_v :	Masse volumique de la vapeur.
ρ_L :	Masse volumique du liquide.
τ_0	Taux de remplissage d'un réacteur (fraction de volume occupé par le liquide).
σ :	Tension superficielle (N.m^{-1}).
Ψ :	Vitesse ascensionnelle adimensionnelle.
ω :	Paramètre de compressibilité de l'écoulement diphasique (Leung).

Introduction : contexte général.

Les travaux de thèse que nous allons présenter s'intéressent à la sécurité industrielle, spécialement à la protection des réacteurs et des stockages contre les surpressions accidentelles. Une solution industrielle à ce phénomène est de prévoir des orifices de vidange de ces enceintes : ce sont les événements de sécurité. L'emballement de thermique de réactions chimiques, une cause possible de surpression accidentelle, est le scénario que nous avons voulu étudier.

Parmi les systèmes chimiques, les systèmes dits non tempérés posent des difficultés dans le dimensionnement des événements de sécurité : problème de surdimensionnement, faible quantité d'études expérimentales. Or des systèmes chimiques susceptibles de s'emballer et de donner lieu à un comportement de type non tempéré sont nombreux dans la réalité industrielle (exemple typique des solutions de peroxydes organiques dans des solvants organiques).

La maquette en similitude développée à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (EMSE) par **L. Véhot (2006)** a permis d'engager une étude poussée de l'emballement d'un système non tempéré et de son comportement sous l'action d'un événement (emballement d'une solution de HPOC à 30 % en masse dans le butyrate sous l'effet d'un incendie). Cette étude a également permis de confirmer le caractère surdimensionnant de la méthode DIERS lorsqu'on l'applique à des systèmes non tempérés.

D'autre part, la maquette en similitude 0,1 L a été développée pour devenir, à court terme, un réacteur un outil de screening voire de dimensionnement des événements à part entière. Mais elle n'a été testée et validée qu'avec une seule solution dans le cas d'un seul scénario d'emballement. Pour étendre sa validation, la maquette en similitude doit donc être testée et validée avec une plus large gamme de systèmes chimiques et de scénarios. Un accent particulier est à mettre au niveau des déperditions thermiques supplémentaires qui peuvent être introduites par la maquette, surtout dans le cas de scénarios adiabatiques.

De la même façon, les conclusions issues de l'étude de la décomposition de HPOC en simulation incendie quant au déroulement du blowdown des systèmes non tempérés et à l'ampleur du surdimensionnement des méthodes DIERS méritent d'être confortées par des confrontations

nouvelles avec d'autres systèmes non tempérés. En effet, il n'est pas exclu que ces observations soient un cas particulier.

Pour atteindre ces différents objectifs et ainsi compléter la connaissance du blowdown des systèmes non tempérés, nous avons choisi de soumettre la maquette en similitude à d'autres systèmes chimiques tout en y introduisant l'étude d'une décomposition adiabatique. L'objectif étant d'avoir au moins un système le plus proche possible d'un pur gassy, et d'autres systèmes qui le sont moins. Nous pourrions ainsi étudier les effets induits par la présence d'une quantité de vapeur de plus en plus importante sur le déroulement du blowdown des systèmes non tempérés. Cette étude n'est possible que si les limitations techniques du VSP2 et de la maquette elle-même sont repoussées. En effet, jusque-là, l'installation VSP présente une insuffisance au niveau de la régulation en pression (en pressurisation comme en détente), et L. Véchet a mis en évidence les problèmes de vieillissement des vannes de fin réglage situées sur la ligne d'évent de la maquette en similitude. La mesure en temps réel de la quantité de gaz évacuée à travers l'évent durant le blowdown permettra aussi de compléter la maquette et d'améliorer l'analyse du déroulement d'un blowdown.

La première partie de l'étude expérimentale que nous allons mener consistera donc à modifier puis à compléter la maquette en similitude, pour élargir son domaine d'application. Puis nous sélectionnerons différents systèmes chimiques non tempérés pour étudier leurs décompositions thermiques et leurs comportements sous l'action d'un événement de sécurité. Les résultats issus de cette étude expérimentale permettront finalement de compléter la description du comportement de systèmes non tempérés sous l'action d'un événement de sécurité et d'approfondir l'étude sur l'origine du caractère surdimensionnant des méthodes DIERS appliquées aux systèmes non tempérés.

PARTIE I : Etude bibliographique.

Introduction générale : les événements de sécurité pour la protection des enceintes contre les emballements de réactions.

A. Laurent (2003) définit l'emballement thermique comme étant la conséquence de la perte de contrôle de la température d'une substance chimique, d'un mélange de réactifs et de produits ou d'un procédé dans une enceinte. D'après **J. Wilday (1997)**, l'emballement de réactions chimiques peut être défini comme un système réactionnel thermiquement instable qui présente une augmentation croissante de la **pression**, de la **température** et de la **vitesse de réaction**, qui peut donner lieu à une explosion. De ces définitions concordantes, il ressort qu'un emballement de réaction met en jeu un système chimique instable (intrinsèquement ou par dérive du procédé) couplé à une insuffisance ou une défaillance des systèmes de contrôle du procédé. L'emballement de réaction peut donc être initié par plusieurs situations (**Gustin [1]**) :

- Perte de capacité de refroidissement (échange thermique) ;
- Température du fluide calorifique trop élevée ;
- Chauffage externe (exemple du cas d'un incendie) ;
- Introduction accidentelle ou excessive/insuffisante d'éléments tels que les catalyseurs, les réactifs contrôlants, les réactifs incompatibles... ;
- Accumulation de réactifs ;
- Durée excessive d'opération ;
- Ségrégation d'une phase instable.

Lorsqu'un emballement de réaction se produit, cela peut avoir pour conséquence :

- L'apparition de réactions secondaires (indésirables) qui ne se produiraient pas dans les conditions nominales du procédé. Il peut s'agir de la décomposition du mélange réactionnel ;
- L'augmentation de la vitesse de réaction ;
- L'augmentation de la pression causée par deux phénomènes : l'augmentation de la pression de vapeur du mélange à cause de l'augmentation de la température et la production rapide de gaz incondensables par les différentes réactions ayant lieu. Ces deux phénomènes peuvent avoir lieu en même temps ou séparément selon la nature des systèmes chimiques.

Lorsqu'un emballement de réaction se produit et si aucune mesure n'était prise, la pression dans le réacteur continuerait d'augmenter et pourrait atteindre sa limite de rupture mécanique. Il risquerait alors d'exploser.

Il faut donc tout mettre en œuvre pour éliminer toutes les causes possibles pouvant entraîner un emballement. Mais il convient aussi de prévoir des dispositifs permettant de dépressuriser les enceintes sous pression en dernier recours. Ces dispositifs portent le nom générique d'**EVENTS** de sécurité.

Les événements de sécurité sont des systèmes de dépressurisation ayant pour objectif de protéger les enceintes (réacteurs, colonnes, réservoirs...) contre les surpressions accidentelles. Les systèmes d'événements se présentent sous deux principales formes : les **disques de rupture** et les **soupapes**.

Le disque de rupture.

Ce dispositif fonctionne par le déchirement d'une membrane métallique étalonnée, sous l'action d'un excès de pression prédéterminé dans le réacteur. Il est constitué par deux principaux éléments :

- Le disque proprement dit, qui est une membrane métallique mince et circulaire.
- Des brides portes disques, permettant le montage du disque sur l'enceinte à protéger.

La soupape

La soupape est un appareil, qui s'ouvre automatiquement à une pression donnée, sous l'action de la pression du fluide, qui évacue un débit de fluide suffisant pour empêcher le dépassement de la pression maximale de service et qui se referme automatiquement lorsque la pression redescend suffisamment.



Soupape.



Disque de rupture...



..Monté sur un réacteur.

Si les soupapes de sûreté peuvent être utilisées quelle que soit la nature de l'écoulement à l'événement (monophasique ou diphasique), elles ne sont généralement adaptées que pour des sections de passage relativement faibles. En revanche, les disques de rupture peuvent offrir une grande section de passage et donc permettre de forts débits d'évacuation.

L'efficacité des systèmes de dépressurisation d'urgence (événements de sécurité ou *Emergency Relief Systems – ERS* –) ne peut être garantie que s'ils permettent une évacuation de fluide suffisamment importante pour limiter la surpression dans les enceintes aux niveaux convenables. Il faut donc qu'ils soient correctement dimensionnés.

Le dimensionnement de l'événement a pour but de déterminer une aire d'événement suffisante pour ne pas dépasser la pression maximale admissible (MAP) et garantir l'intégrité physique de l'enceinte à protéger. En effet, si les événements installés sont de trop petits diamètres, un risque évident d'explosion est créé. Inversement, le surdimensionnement d'un événement peut engendrer le rejet inutile d'une importante quantité de matière réactionnelle et un surcoût pour l'investissement (catch tank surdimensionné par exemple) voire une impossibilité pratique d'installer l'événement. Nous verrons dans la suite que cela peut se produire pour certains systèmes chimiques.

L'American Petroleum Institute (**API**) proposait des méthodes de calcul basées sur le fait que le rejet des événements est uniquement gazeux ou exceptionnellement liquide dans le cas de pressurisation par dilatation thermique de liquide ou par injection de liquide dans une enceinte. Mais cette méthode ne prenait pas en compte les scénarios de surpressions résultant d'emballements de réactions chimiques. Or dans ce dernier cas, les événements de protection des enceintes peuvent être de tailles bien plus importantes par rapport aux scénarios pris en compte par la méthode API (**Gustin [2]**).

Pour dimensionner des événements de protection des enceintes contre les risques d'emballement de réaction, il est nécessaire de tenir compte :

- Des systèmes chimiques impliqués et des mécanismes de pressurisation ;
- De la vitesse de génération du gaz ou de la vapeur ;
- Du régime hydrodynamique dans l'enceinte à protéger ;
- Du régime hydrodynamique à travers le système de dépressurisation (l'événement).

Parmi les méthodes de dimensionnement des événements, on distingue les méthodes dynamiques qui utilisent les simulations des systèmes et les méthodes simplifiées qui n'en font pas usage. Deux exemples de méthodes dynamiques sont les programmes SAFIRE et NIRVANA. Mais, dans cette étude, nous allons nous focaliser sur les méthodes simplifiées qui ont été conçues pour pouvoir être utilisées par des équipes ayant des moyens limités pour réaliser leur dimensionnement des événements.

Les méthodes dites simplifiées (**Friedel et Korfmann, 2000**) sont celles qui n'utilisent ni simulation dynamique du déroulement du blowdown, ni donnée cinétique formelle (de type énergie d'activation) pour le dimensionnement des événements. Une caractéristique essentielle de ces méthodes est qu'elles considèrent que durant l'évacuation (top *venting*) dans le cas d'un emballement de réaction, un mélange diphasique liquide-gaz/vapeur peut être évacué. Certaines méthodes proposent tout de même l'alternative avec un écoulement monophasique (gaz/vapeur) dans des conditions critiques ou subcritiques. Les propriétés thermodynamiques sont prises à l'état de saturation et donc un équilibre thermodynamique est supposé toujours exister entre les phases. **La présence d'une éventuelle phase solide est ignorée.** L'organe de dépressurisation peut être indifféremment une soupape ou un disque de rupture. En principe, les méthodes simplifiées sont développées pour les réacteurs opérant en discontinu (batch), en semi continu, ou en continu si la composition du mélange réactif est utilisée dans le dimensionnement des événements, pour le pire scénario sélectionné. Les méthodes simplifiées de dimensionnement des événements se subdivisent en deux méthodes : les méthodes stationnaires et les méthodes empiriques (**Friedel et Korfmann, 2000**).

Ce sont les travaux du **DIERS** (*Design Institute for Emergency Relief Systems*) qui ont permis, pour la première fois, de proposer des méthodes stationnaires de calcul d'événements prenant en compte les scénarios d'emballements de réactions et la nature éventuellement diphasique de l'effluent évacué. De nos jours, l'essentiel des méthodes de calcul d'événements pour les emballements de réactions découle de ces travaux (au moins pour les systèmes tempérés ^[1]). Cependant, la méthodologie DIERS est très conservatrice (du côté de la sécurité) et dans le cas de systèmes non tempérés, les tailles d'événements calculées peuvent être complètement irréalistes. Plusieurs auteurs ont alors proposé des méthodes dérivées du DIERS pour réduire le surdimensionnement dans ces cas, tout en demeurant conservatif.

Un exemple de méthode empirique est la méthode dite **ONU 10 L**. Cette méthode, mise en place par l'ONU dans le cadre de la réglementation du transport des peroxydes, permet de déterminer les tailles d'événements à partir d'essais réalisés dans un réacteur de 10 L et en s'appuyant sur la notion de similitude. Dans la même logique et pour d'autres raisons qui seront évoquées dans la suite (II.C page 47), une autre méthode baptisée "**maquette en similitude 0,1 L**" a été développée à l'Ecole des Mines de Saint Etienne (EMSE, **Véhot 2006**). Cette méthode a pour ambition initiale de tirer profit des méthodes de types DIERS et celle de type ONU 10 L (qui sont dites "en similitude").

^[1] Nous reviendrons sur la définition de ces termes (tempéré ou non tempéré) dans la suite (I.A.1 page 11).

Dans ce qui va suivre, nous présentons chacune de ces méthodes, leurs intérêts et leurs limites.

I La Méthodologie DIERS : Dimensionnement des événements par une méthode stationnaire.

Les méthodes stationnaires se basent simplement sur un bilan d'énergie et de matière dans le réacteur en supposant que l'évacuation à travers l'événement est stationnaire à la pression considérée (**Friedel et Korfmann, 2000**). Ces méthodes incluent également des sous modèles pour évaluer l'énergie produite par la réaction exothermique considérée et le flux de matière à travers l'événement (généralement, on considère un rejet diphasique liquide-gaz/vapeur dont il faut évaluer la fraction volumique de la phase gazeuse).

Le DIERS est au départ un consortium de 29 compagnies américaines réunies en 1976 sous l'égide de l'AICHE (*American Institute of Chemical Engineers*) pour développer des méthodes de dimensionnement d'événement pour la protection des enceintes contre les emballements de réactions chimiques. En particulier, les travaux du DIERS ont porté sur la prédiction des conditions dans lesquelles l'évacuation d'un mélange diphasique peut avoir lieu. Dans la suite, nous verrons que ce point est d'une importante capitale car la composition du mélange évacué influence directement la taille de l'événement nécessaire. Les travaux du DIERS ont ainsi conduit à :

- La mise au point de méthodes de calculs simplifiées, basées sur des données calorimétriques de l'emballement et sur des propriétés physico-chimiques facilement accessibles ;
- L'élaboration d'appareillages de laboratoire permettant d'étudier les réactions en phase d'emballement et de fournir les données calorimétriques nécessaires au dimensionnement des événements.

La méthodologie générale du DIERS est constituée de quatre grandes étapes :

- (1) Définition du scénario majorant (scénario conduisant à la plus grande taille d'événement servant de base au dimensionnement de l'événement. Cette démarche est généralement connue sous la dénomination de "**screening**").
- (2) Caractérisation thermodynamique et hydrodynamique du système étudié.

- (3) Acquisition des données expérimentales nécessaires au calcul de l'événement grâce aux techniques de calorimétrie pseudo adiabatiques, la nature des données nécessaires étant fonction du type de système réactionnel. Il est important que les données expérimentales, qui sont acquises à une échelle très réduite par rapport aux enceintes industrielles, le soient dans des conditions proches de l'adiabatique (ou en reproduisant l'apport de chaleur si le scénario comporte un incendie).
- (4) Sélection des méthodes de calcul de l'événement et de l'écoulement diphasique en fonction du type de système réactionnel.

Une procédure plus générale indiquerait que le dimensionnement des événements doit s'accompagner du dimensionnement des canalisations et des enceintes de collecte de la matière évacuée à travers ces événements lorsqu'ils sont amenés à fonctionner. Dans ce chapitre (et dans la suite de nos travaux), nous allons traiter uniquement du dimensionnement des événements.

I.A Le screening : détermination du scénario majorant (pire des cas ou "worst case").

Selon la méthodologie DIERS, le scénario majorant est celui nécessitant la taille d'événement la plus importante. Du point de vue industriel, le scénario majorant (ou scénario catastrophe) est une **combinaison crédible** de défaillances d'équipement et/ou de procédé donnant lieu à l'installation du plus grand système d'événement par rapport à d'autres scénarios crédibles. Pour déterminer (voire confirmer) le scénario majorant, il est nécessaire de procéder à l'étude expérimentale des différents scénarios de dérive. Un appareillage de type DIERS (VSP) peut être mis en contribution à cet effet. Le screening peut se faire en suivant les étapes successives suivantes (**J. Etchells et al. 1998**) :

- Considérer le fondement de sécurité le plus approprié pour la protection de l'enceinte. Ceci peut conduire à la conclusion que les événements ne sont pas appropriés (exemple d'un réacteur ouvert).
- Si les événements sont appropriés, établir une liste de dysfonctionnements crédibles pouvant conduire à des emballements exothermiques de réactions et à la pressurisation des enceintes.
- Dans la liste précédente, extraire un petit nombre de scénarios candidats potentiellement catastrophes. Et, dans cette liste réduite, déterminer **le** pire des cas. Des essais calorimétriques peuvent être nécessaires pour cela.

- Dimensionner le système d'évent à partir des données calorimétriques pour le scénario sélectionné.
- Si le système d'évent calculé est trop grand (d'un point de vue technologique) :
 - ✓ Reconsidérer la base de sécurité ou
 - ✓ Trouver des moyens fiables pour prévenir le scénario catastrophe afin de réduire la taille d'évent requise.

Cette procédure peut être itérative.

I.A.1 Caractérisation cinétique et thermodynamique des systèmes

Les données cinétiques et thermodynamiques nécessaires au dimensionnement des événements dépendent de la façon dont la pression est générée par le système. Pour parvenir à prendre en compte le mode de pressurisation des enceintes, DIERS propose une classification des systèmes chimiques en trois grands types :

- Les systèmes vapogènes (ou *vapour systems*) ;
- Les systèmes gazogènes (ou *gassy systems*) ;
- Les systèmes hybrides (ou *hybrid systems*).

I.A.1.a Les systèmes vapogènes.

Un système chimique est dit vapogène si, lors de son emballement, la pressurisation de l'enceinte est due uniquement à la pression de vapeur du mélange réactionnel. Il y a donc un équilibre liquide-vapeur. Dans ce type de systèmes, la maîtrise de la pression permet donc le contrôle de la température et donc de la vitesse de la réaction qui s'emballe. C'est à cause de cette relation entre la pression et la température que les systèmes vapogènes sont dits tempérés : contrôler la pression grâce à un événement permet également de contrôler la température. Il faut noter qu'il est possible que la vitesse de réaction d'emballement continue d'augmenter alors que la pression et la température sont constantes. Cela peut se produire si la cinétique de la réaction dépend d'autres éléments que la température, comme le pH ou l'autocatalyse.

I.A.1.b Les systèmes gazogènes.

Un système chimique est dit gazogène si, lors de son emballement, la pressurisation de l'enceinte est uniquement (ou au moins très largement) due à la production de gaz incondensables par la

réaction. Contrairement aux systèmes vapogènes, il n'y aucune relation thermodynamique entre la température du mélange et la pression dans l'enceinte. Le fait d'évacuer du gaz par un événement n'influence pas la cinétique de la réaction : on dit que les systèmes gazogènes sont "non tempérés".

I.A.1.c Les systèmes hybrides.

Un système chimique est dit hybride si, lors de son emballage, la pressurisation de l'enceinte est due à la fois à la production de gaz incondensables et de vapeurs. Pour le dimensionnement des événements, la pratique est souvent de déterminer si le comportement du système chimique est "tempéré" ou "non tempéré". **Etchells et al. (1998)** proposent par exemple de traiter comme un système gazogène les systèmes hybrides dans lesquels la pression partielle de vapeur représente moins de 10 % de la pression totale.

La Figure 1 illustre la taxonomie DIERS que nous venons de décrire et les courbes d'évolutions typiques de la pression et de la température pour chaque type de système chimique.

Taxonomie DIERS des systèmes chimiques pour le dimensionnement des événements

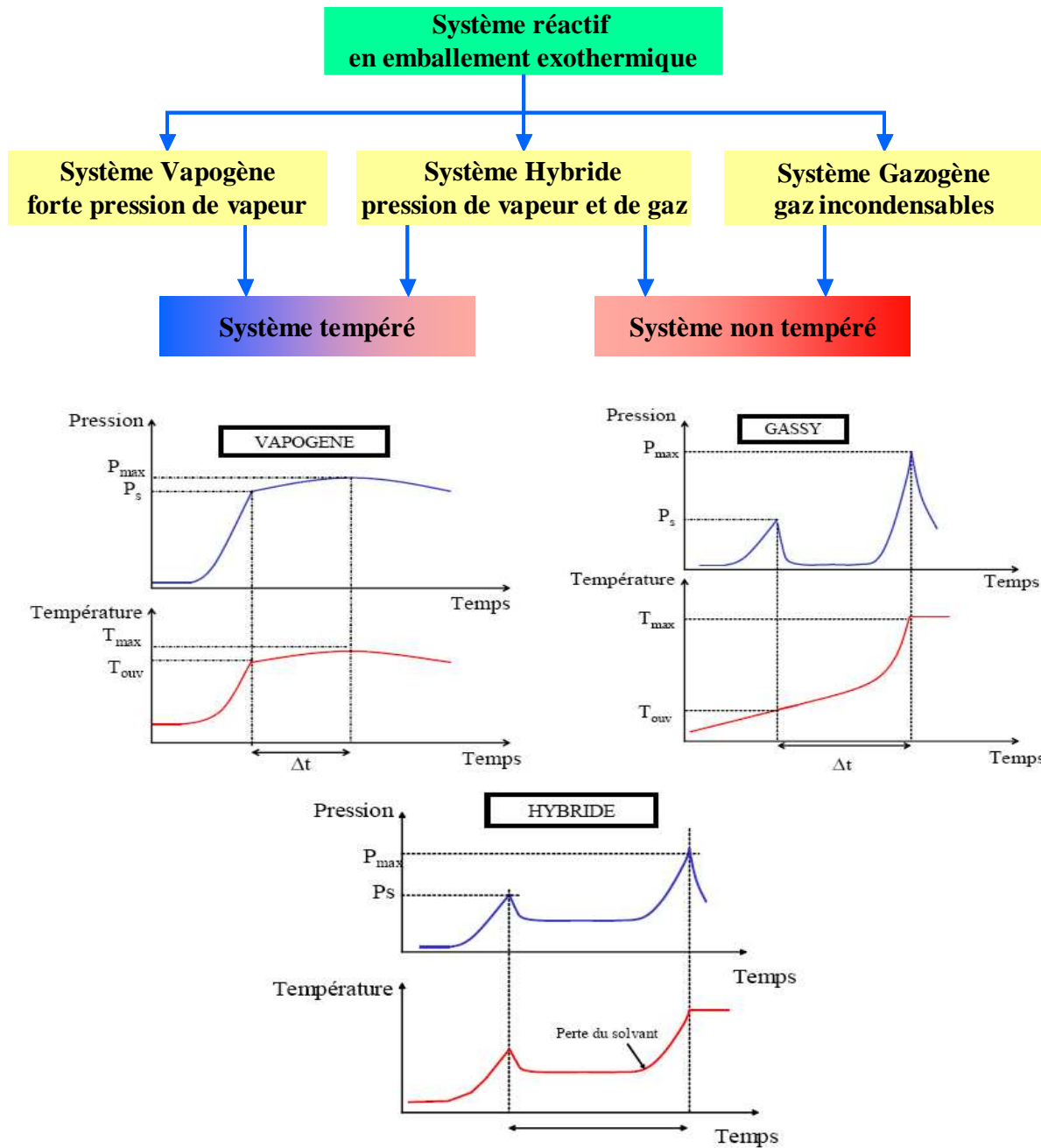


Figure 1 : Profils de température et de pression pour chaque type de systèmes chimiques en emballage (Vécho 2006).

N.B : L'utilisation de la classification DIERS doit se faire avec précaution. En effet, les systèmes chimiques peuvent varier de comportement dans le temps. Dans tous les cas, il convient de considérer le comportement des systèmes chimiques au paroxysme de la réaction (au "turnaround").

Pour classer un système dans chacun des types définis par DIERS, il est nécessaire de réaliser des essais calorimétriques.

I.A.2 Etudes expérimentales pour le screening et le dimensionnement des événements.

L'étude expérimentale a pour objectifs :

- La détermination des conditions d'initiation d'un emballement de réaction ;
- La détermination de la cinétique des réactions mises en jeu et leur violence ;
- L'acquisition des données nécessaires au dimensionnement de l'événement s'il y a lieu.

Avant de procéder aux tests expérimentaux, il est d'usage (et fortement recommandé) de procéder à une étude préliminaire des risques d'emballement sur la base des données théoriques et/ou des connaissances existantes. Cette étude peut porter notamment sur :

- L'instabilité thermique des groupes chimiques fonctionnels ;
- L'instabilité thermique des mélanges ;
- Les réactions potentiellement dangereuses (exothermiques par exemple).

De nombreux outils ont été développés pour la mise en œuvre de cette étude préliminaire. Pour la stabilité des groupes chimiques fonctionnels, *L'American Society for Testing Materials (ASTM)* propose des indices "CHETAH" pour prédire, sur une base purement thermodynamique, le potentiel de substances chimiques à détonner. Au niveau industriel les procédures d'**APR** (*Analyse Préliminaire des Risques*) et d'**HAZOP** (*HAZard OPerability*) peuvent également être mises à profit lorsqu'on dispose d'assez d'informations sur les procédés et les produits chimiques mis en jeu.

Mais ces études préliminaires ne permettent pas de disposer de toutes les informations nécessaires pour la sécurité des procédés et l'éventuel dimensionnement d'événements. Par exemple, la composition d'un mélange peut évoluer dans le temps et cela ne peut être pris en compte par des méthodes de type CHETAH. Par une étude expérimentale des systèmes chimiques à l'échelle du laboratoire, les méthodes de calorimétrie permettent de réduire ces incertitudes.

Pour le dimensionnement des événements, des calorimètres munis de réacteurs de faible volume (entre 10 et 100 mL) permettent de faire cette étude expérimentale. Parmi ces calorimètres nous pouvons citer : le RSST (Reactive System Screening Tool de Fauske Associates Inc – FAI-) ; le calorimètre

isotherme C80 de SETARAM ; l'ARC (Accelerating Rate Calorimeter) ; le PhiTech (de HSE); le **VSP (Vent Sizing Package de FAI)**. L'étude expérimentale que nous avons réalisée pour notre étude a été faite avec ce dernier calorimètre.

Ces outils ont des spécificités différentes qui font qu'ils peuvent être utilisés de façon isolée ou complémentaire. Le choix de l'utilisation de l'un d'eux doit se faire en tenant compte de l'usage qui sera fait des résultats et donc du degré de précision nécessaire.

Après la classification des systèmes chimiques selon la terminologie du DIERS, il faut disposer d'outils pour déterminer les régimes hydrodynamiques à l'intérieur du réacteur et à travers l'évent de sécurité.

I.A.3 Caractérisation hydrodynamique des systèmes.

Le débit d'évacuation d'un système de dépressurisation dépend de son diamètre, mais aussi des conditions de température, de pression et surtout de la composition du mélange à évacuer. Or les fractions de liquide et de gaz/vapeur du mélange qui arrive à l'évent dépendent directement de l'hydrodynamique à l'intérieur du réacteur. La méthodologie DIERS ne permet pas une évaluation expérimentale de cette capacité, mais propose des calculs à partir de modèles d'écoulements diphasiques.

De façon générale dans la méthode DIERS, on considère que le mélange évacué à travers l'évent est diphasique liquide-gaz/vapeur et la fraction de liquide influence directement le flux évacué : plus cette fraction est élevée, plus le flux est faible et les tailles d'évent nécessaires deviennent grandes (**Fisher et al., 1992**). Mais il n'est pas exclu qu'une évacuation monophasique gaz/vapeur se produise. Et dans ce cas, la taille d'évent nécessaire pour assurer un débit suffisant est considérablement réduite. L'étude de l'hydrodynamique dans l'enceinte (le réacteur) permet d'évaluer la probabilité d'avoir un rejet diphasique.

I.A.3.a Le régime hydrodynamique dans le réacteur.

L'ouverture de l'évent sous une pression supérieure à la pression atmosphérique produit une dépressurisation de l'enceinte. Dans le cas d'un système à forte pression de vapeur, il se produit alors une ébullition dans la masse du liquide dont le volume apparent augmente et peut atteindre le niveau de l'entrée de l'évent de sécurité. Le liquide est alors entraîné dans la ligne d'évent. Dans le

cas d'un système hybride, le même phénomène se produit dès que le liquide entre en ébullition. Dans le cas d'un système réactionnel où la pression résulte de la production de gaz incondensables, les gaz dissous dans le liquide sous pression et l'augmentation de volume des bulles se trouvant dans le liquide causent une augmentation de volume du liquide et éventuellement un entraînement du liquide dans l'évent (**Gustin [2]**). Le mécanisme par lequel un emballement de réaction donne lieu à une évacuation diphasique (ou non) est appelé "*level-swell*". Ce terme anglais pourrait se traduire par "gonflement de niveau" ou "élévation de niveau". On distingue trois régimes hydrodynamiques dans le réacteur :



Figure 2 : Les régimes de level-swell (J. Etchells et al. 1998).

- Le régime **homogène** (*homogeneous*) : les bulles de gaz formées par l'emballement ne se déplacent pas dans la phase liquide et le mélange gonfle comme une éponge. La fraction de liquide (et de gaz) est uniforme dans tout le réacteur et le mélange évacué à travers l'évent a la même teneur en gaz que le mélange contenu dans le réacteur. Ce régime d'écoulement est observé sur les mélanges moussants et/ou fortement visqueux (> 500 cP).
- Le régime **bubbly** (**à bulles**) : les bulles formées sont petites, discrètes et montent lentement dans le liquide. La phase liquide est continue. Ce genre de système est susceptible de conduire à une évacuation diphasique, mais un écoulement monophasique gaz/vapeur est tout aussi possible. Le régime bubbly est susceptible d'être observé avec les mélanges non moussants de viscosité modérée (>100 cP).
- Le régime **churn-turbulent** (**turbulent tourbillonnaire**) : plusieurs bulles coalescent pour former des bulles de plus grande taille qui montent à travers le liquide avec une vitesse plus grande. Le régime churn-turbulent peut conduire à une évacuation diphasique ou non et est souvent observé sur les mélanges non moussants et de faible viscosité (< 100 cP).

Généralement, on évalue la probabilité de l'établissement d'une évacuation diphasique à travers l'évent en étudiant le désengagement liquide/gaz : la capacité des bulles de gaz contenues dans la

phase liquide à y remonter et à en sortir. Ainsi, un désengagement liquide/gaz total conduit à une évacuation monophasique gaz et une absence totale de désengagement conduit à un contenu du réacteur homogène et à un écoulement diphasique à travers l'évent. Les régimes bubbly et churn-turbulent correspondent à des désengagements intermédiaires, avec un plus fort désengagement pour le régime churn-turbulent.

I.A.3.b Méthodes de calculs du désengagement ou glissement entre les phases (level-swell).

Le calcul de level-swell permet à la fois de déterminer les conditions d'apparition d'un écoulement diphasique à l'entrée de l'évent et la fraction de gaz correspondante. Les modèles de calcul varient selon le régime hydrodynamique dans le réacteur.

- **Le régime homogène :**

Le régime homogène est un régime idéal qui ne prend pas en compte la séparation de phase dans le réacteur (**Leung 1995**) : le gaz et le liquide restent intimement liés. Il en résulte que :

- La génération du gaz et/ou de la vapeur est uniforme dans le réacteur.
- La fraction volumique du gaz dans le mélange diphasique traversant l'évent est égale à la fraction volumique moyenne du gaz dans le réacteur, y compris avant l'emballement.

$$V_i = V_{i, \text{homogène}} = \frac{V}{m} \text{ et } \alpha_i = \bar{\alpha} = \frac{V - m V_l}{V} \quad \text{Equation 1 (Véhot 2006)}$$

Le régime homogène suppose donc toujours une évacuation diphasique quel que soit le taux de remplissage initial du réacteur et/ou la violence de l'emballement. Bien que généralement très conservative, au moins pour les systèmes tempérés, l'hypothèse homogène a deux inconvénients majeurs :

- Elle conduit à sous-estimer la quantité de liquide se trouvant encore dans le réacteur lorsque au moment du paroxysme de la réaction (ou turnaround) ;
- Elle sous-estime les débits de gaz et de vapeur évacué.

L'hypothèse homogène donne ainsi des aires d'évent plus grandes par rapport aux deux autres régimes hydrodynamiques dans le réacteur. Dans de nombreux cas, elle est trop conservative et peut donner des tailles d'évent impraticables. Cependant, il est difficile de certifier que la réalité dans le réacteur ne sera pas homogène. **Le régime homogène est celui qui a été retenu par le DIERS pour le dimensionnement des événements.**

- Les régimes bubbly et churn-turbulent.

Pour décrire les régimes bubbly et churn-turbulent, DIERS propose d'utiliser les modèles de glissement local de phase ("drift flow") développés par Zuber et Findlay en 1965 puis par Wallis en 1969 (Gustin [2], Leung 1995). Il faut noter que le régime bubbly conduit presque toujours à la même taille d'évent que le régime homogène alors que le régime churn-turbulent donne des tailles beaucoup moins grandes.

Dans une forme simplifiée, le critère d'une évacuation diphasique peut être décrit selon le modèle de glissement de phase comme suit. Soit α_0 la fraction initiale de vide dans le réacteur (la fraction de volume libre), $\bar{\alpha}$ la fraction moyenne de vide dans le réacteur à l'instant t ($\bar{\alpha} = \alpha_0$ tant qu'il n'y a pas de vidange de l'enceinte) et α_D la fraction de vide qui permet tout juste un désengagement liquide gaz (une évacuation monophasique gaz à travers l'évent).

Si $\alpha_D < \alpha_0$: Le rejet est uniquement gaz/vapeur, il y a désengagement total dans le réacteur

Si $\alpha_D > \alpha_0$: du liquide est entraîné à l'évent, et on a un écoulement diphasique jusqu'à ce que la fraction de vide réelle soit au plus égale à α_D .

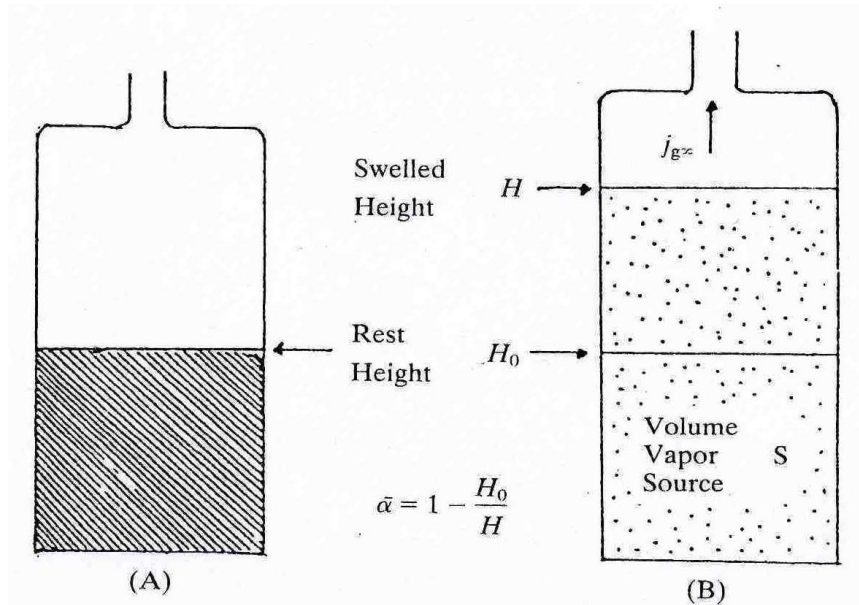


Figure 3 : Signification du level-swell selon Fisher et al. (1992)

Dans le modèle de glissement local de phases, on relie α_D à la vitesse superficielle du gaz ou de la vapeur au-dessus du liquide (J_{g^∞}), adimensionnée grâce à une vitesse ascensionnelle d'une bulle U_∞ , par les corrélations suivantes :

$$\Psi = \frac{J_{g^\infty}}{U_\infty} = \frac{\alpha_D (1 - \alpha_D)^2}{(1 - \alpha_D^3)(1 - C_0 \alpha_D)} \text{ pour le régime bubbly} \quad \text{Equation 2}$$

$$\Psi = \frac{J_{g\infty}}{U_{\infty}} = \frac{2\alpha_D}{1 - C_0\alpha_D} \text{ pour le régime churn – turbulent} \quad \text{Equation 3}$$

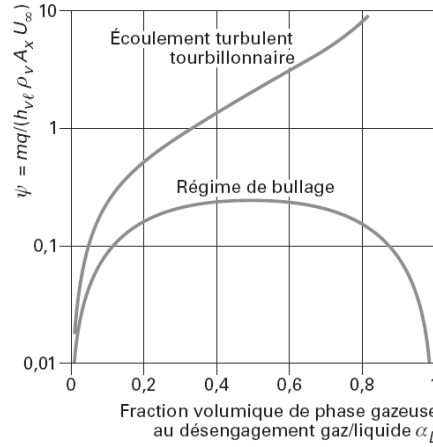


Figure 4 : Corrélation du modèle de glissement local de phases pour les régimes churn-turbulent et bubbly (Gustin [2]).

C_0 est une constante. Pour le régime churn-turbulent, C_0 vaut de 1 (valeur conservative) à 1,5 (valeur généralement utilisée). Pour le régime bubbly, C_0 vaut 1,01 à 1,2 (valeur la plus utilisée).

Pour un système tempéré $J_{g\infty}$ est donnée par :

$$J_{g\infty} = \frac{Q_{rxn}}{h_{vl} * \rho_v * A_x} = \frac{m * q_{rxn}}{h_{vl} * \rho_v * A_x} \quad \text{Equation 4}$$

Pour les systèmes gazogènes, le flux volumique de production de gaz par la réaction dans une tranche dz , est exprimé par (Véchet 2006) :

$$\frac{dJ_{g\infty}}{dz} = \dot{m}_g * \frac{\rho_l}{\rho_g} (1 - \alpha)$$

En supposant un régime churn-turbulent dans le réacteur $J_{g\infty}$ est donné par la relation :

$$J_{g\infty} = \dot{m}_g * \frac{\rho_l}{\rho_g} \int_0^H (1 - \alpha) dz = \dot{m}_g * \frac{\rho_l}{\rho_g} * H * (1 - \alpha_D) = \frac{2\alpha_D}{1 - C_0\alpha_D} * U_{\infty} \quad \text{Equation 5}$$

$$\text{Avec } H = V/A_x$$

L'Equation 5 s'inspire de Fauske (2005) qui a proposé la relation suivante en se basant sur un essai RSST :

$$\frac{V(1-\alpha_D)\rho_l}{m_t} \frac{V_e}{P_{\max}} \dot{P}_{\max} = \frac{2\alpha_D}{1-1,5\alpha_D} U_{\infty} A_x \quad \text{Equation 6}$$

La vitesse ascensionnelle des bulles est donnée par :

$$U_{\infty} = A_k \left[\frac{\sigma \cdot g (\rho_l - \rho_v)}{\rho_l^2} \right]^{1/4} \approx A_k \left[\frac{\sigma \cdot g}{\rho_l} \right]^{1/4} \quad \text{Equation 7}$$

Le paramètre A_k vaut 1,18 pour le régime bubbly et 1,53 pour le régime churn-turbulent (H.G Fisher et al.).

On peut ainsi calculer la fraction de vide au moment du désengagement liquide/gaz.

Grolmes et al. (1985) ont établi une autre corrélation entre $J_{g\infty}$ et α_D , applicable à l'eau et aux solutions proches de l'eau (à forte pression de vapeur et peu visqueuses). Si le mélange est visqueux, la viscosité du fluide favorise la retenue des bulles dans le liquide et donc son gonflement, donnant ainsi lieu à un entraînement de liquide plus important lors de la vidange de l'enceinte. Le régime homogène peut être plus approprié.

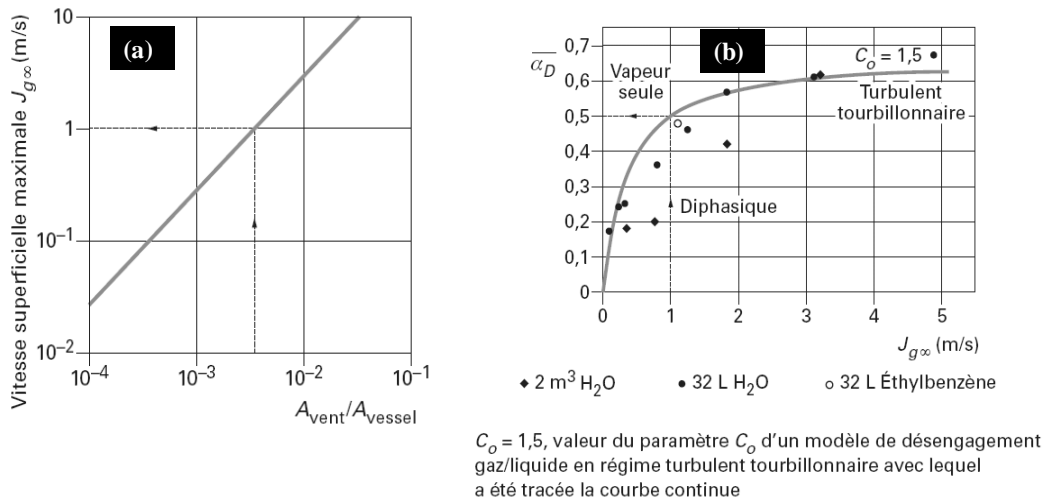


Figure 5 : Corrélations pour le calcul de α_D d'après Grolmes et al. (1985).

Ces méthodes de calcul permettent aussi de prévoir la quantité maximale de liquide qui pourrait rester dans le réacteur (et donc celle susceptible d'être évacuée) en cas de fonctionnement du système d'évent. Elles peuvent donc être utiles pour le dimensionnement d'une installation de récupération et de traitement aval.

Les travaux que nous allons développer dans la suite portent sur les systèmes non tempérés pour lesquels DIERS recommande de considérer le régime homogène pour demeurer conservatif (**Fisher et al. 1992 ; Echells et al. 1998**). Certains auteurs (**J. Wilday, 1997**) considèrent que l'hypothèse

la plus conservative est celle qui minimise la perte de masse puisqu'elle laisse plus de masse réactionnelle dans le réacteur. Ce scénario correspond mieux au régime churn-turbulent car c'est celui qui donne lieu au plus fort désengagement liquide/gaz dans le réacteur. Mais pour chaque système chimique, l'obtention d'une taille d'évent plus sûre et praticable passe par une modélisation du level-swell par l'un des moyens que nous venons de présenter. La difficulté étant de demeurer à la fois réaliste et conservatif pour le dimensionnement des événements.

I.A.3.c Le régime d'écoulement à travers l'évent.

L'étude du régime hydrodynamique à travers l'évent permet d'évaluer la capacité d'évacuation du système de dépressurisation grâce à un calcul du flux massique d'évacuation. On décrit généralement deux catégories d'écoulement à travers l'évent : l'écoulement avec vaporisation (liquide/vapeur ou *flashing flow*) et l'écoulement sans vaporisation (liquide/gaz ou *non flashing flow*). La méthode **oméga** développée par Leung (**Leung 1995**) est la plus utilisée pour le calcul des flux massiques à travers l'évent en présence de vapeur. Mais pour les systèmes gazogènes, les équations d'écoulement diphasiques sans vaporisation de **Tangren et al. (1949)** peuvent être utilisées. Ces deux méthodes (oméga et Tangren et al.) utilisent des Modèles Homogènes à l'Equilibre (HEM) qui supposent que :

- Le mélange liquide-gaz/vapeur se comporte comme un pseudo fluide homogène avec des propriétés moyennes et obéit aux mêmes équations qu'un fluide monophasique ;
- Les phases sont réparties de façon homogène et se déplacent à la même vitesse ;
- Il y a équilibre thermique et thermodynamique entre les phases.

Dans ces deux méthodes, l'évent est assimilé à une tuyère idéale.

La méthode de Tangren et al.

Tangren et al. (1949) ont introduit une méthode d'évaluation de flux massique applicable aux mélanges diphasiques liquide/gaz. Cette méthode suppose que :

- Le liquide est un fluide incompressible et les effets dus à sa viscosité, sa tension de superficielle et sa pression de vapeur sont négligeables ;
- Le gaz est un gaz parfait avec une viscosité négligeable, une capacité thermique constante et est insoluble dans le liquide ;
- Le mélange (liquide/gaz) est "homogène" dans le sens où les bulles de gaz sont uniformément distribuées dans le liquide ;

- Le gaz et le liquide sont toujours à la même température et l'écoulement est isolé thermiquement (**écoulement adiabatique**) ;

Cette méthode "originelle" de Tangren et al. conduisait à des expressions relativement complexes. **Etchells et al. (1998)** en ont présenté une méthode simplifiée en se basant sur les publications de **J. Singh (1994, Appendice 2)** et de **Fisher et al. (1992)**. La méthode simplifiée considère un écoulement **isotherme**. D'après les auteurs, cette hypothèse d'écoulement isotherme (différente du modèle HEM d'origine qui considère un écoulement adiabatique), est conservative car elle minimise le flux évalué (G). Le flux massique critique adimensionnel est donné par l'expression :

$$G^* = \frac{G}{\sqrt{P_i \rho_i}} = \frac{G}{\sqrt{P_{\max} \rho_i}} = \frac{\left\{ \frac{2}{\alpha_i} \left[\left(\frac{1-\alpha_i}{\alpha_i} \right) (1-\eta) - \ln(\eta) \right] \right\}^{1/2}}{\frac{1}{\eta} + \frac{1-\alpha_i}{\alpha_i}} \quad \text{Equation 8}$$

η est le rapport de la pression au col de la **tuyère idéale** à la **pression de stagnation** dans l'enceinte (P_i). On doit la comparer au rapport de la pression en aval de la tuyère sur P_i ($P_b/P_i = P_b/P_{\max}$). η_c est une valeur seuil de η telle que si :

- $P_b/P_i < \eta_c$ l'écoulement est en régime critique et $\eta = \eta_c$
- $P_b/P_i > \eta_c$ l'écoulement est en régime sub critique et le flux massique sous critique est obtenu en posant $\eta = P_b/P_i = P_b/P_{\max}$.

Dans la méthode de Tangren et al. modifiée, le rapport de pression critique η_c vérifie la corrélation suivante :

$$\eta_c = \left[2.016 + \left(\frac{1-\alpha_i}{2\alpha_i} \right)^{0.7} \right]^{-0.714} \quad \text{Equation 9}$$

Avec α_i le taux de vide à l'entrée de la tuyère idéale (conditions de stagnation)

Ces données permettent de calculer le flux massique diphasique. Dans la pratique, on peut utiliser des abaques tels que celui de la figure suivante.

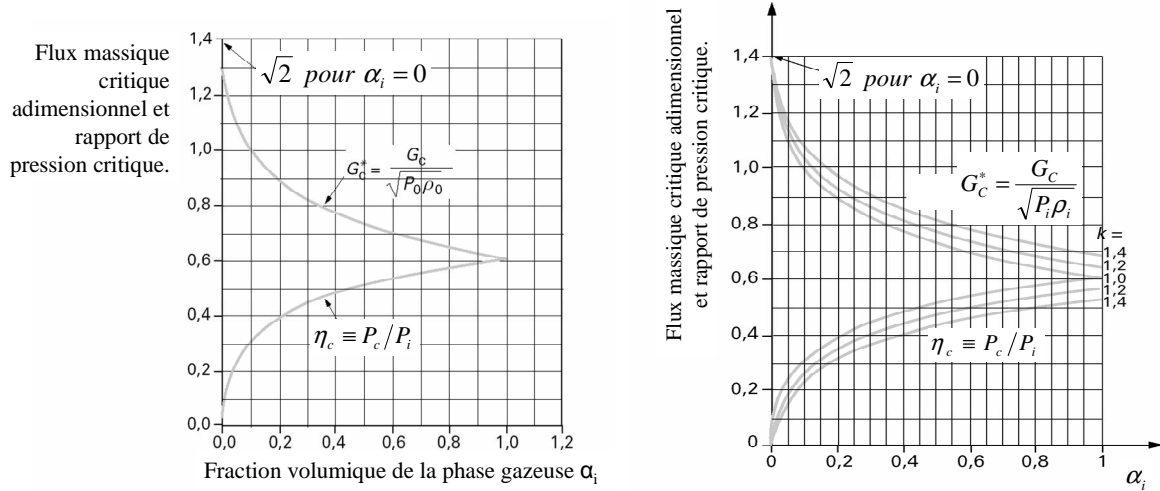


Figure 6 : Méthode de Tangren et al., rapport de pression critique et flux massique critique adimensionnel dans une tuyère idéale pour $\gamma \approx 1$ (gauche) et η_c et G_c^* pour $\gamma > 1$ (Gustin [3], droite).

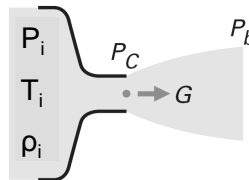
Le modèle de Tangren et al. représenté dans l'abaque de la Figure 6 est valable pour $\gamma \approx 1$. Lorsque cette hypothèse n'est pas vérifiée, on doit procéder à une correction du flux adimensionnel. Pour cela, on définit un paramètre w , tel que $w = \alpha_i/k$, k étant un exposant isentropique pour

l'écoulement diphasique : $k = \frac{C_{Pg}}{C_{vg}} \equiv \gamma$. Dans un grand nombre de cas on considère $k \approx 1$

(hypothèse conservative car elle minore le flux). Lorsque cela n'est pas vérifié (cas de gaz triatomiques comme CO_2 par exemple), le flux massique adimensionnel corrigé peut être obtenu avec l'abaque de la Figure 6.

La méthode oméga (ω) de Leung (Leung 1986b, 1995, Gustin [1]).

C'est une méthode qui permet de calculer rapidement la décharge critique ou subcritique de fluides diphasiques à travers une tuyère idéale, sous une large gamme de conditions de stagnation.



P_i , T_i , ρ_i , v_i sont les conditions qui règnent dans l'enceinte sous pression. P_c est la pression au col de la tuyère idéale, P_b la contre pression et G le flux massique au niveau du col.

Sur la base d'une équation d'état proposée par Epstein et al. (1983), **Grolmes et Leung (1983)** avaient d'abord présenté un modèle HEM applicable dans le cas d'une condition d'entrée amont

complètement liquide et en considérant une expansion **isentropique**. Leung (1986b) a proposé une extension de cette méthode à des conditions d'entrée amont diphasique et en supposant une détente **isenthalpique**.

Pour évaluer G, Leung propose une loi générale d'expansion qui est une équation d'état pour un fluide diphasique subissant une détente :

$$\frac{v}{v_i} = \omega \left(\frac{P_i}{P} - 1 \right) + 1 \quad \text{Equation 10}$$

Dans l'équation précédente, ω est le paramètre de compressibilité du flux. Pour les écoulements avec vaporisation, l'expression de ω est :

$$\omega = \alpha_i + \rho_i C_p T_i P_i \left(\frac{v_{fgi}}{h_{fgi}} \right)^2 = \alpha_i + \rho_i C_p T_i P_i \left(\frac{1}{T \frac{dP}{dT}} \right)^2 \quad \text{Equation 11}$$

Dans cette expression, toutes les grandeurs peuvent être obtenues à partir d'un essai type VSP reproduisant le scénario retenu pour le dimensionnement de l'événement (l'emballlement de réaction en est un exemple). Il faut noter que pour les mélanges sans vaporisation, ω devient α_i , le taux de vide à l'entrée de l'événement.

η_c est la solution de l'équation :

$$\eta_c^2 + (\omega^2 - 2\omega)(1 - \eta_c)^2 + 2\omega^2 \ln(\eta_c) + 2\omega^2(1 - \eta_c) = 0 \quad \text{Equation 12}$$

Pour une valeur de ω , on détermine η_c puis G_c est obtenu par la relation suivante :

$$G_c^* = \frac{G_c}{\sqrt{P_i \rho_i}} = \frac{\eta_c}{\sqrt{\omega}} \quad \text{et} \quad G^* = \frac{G}{\sqrt{P_i \rho_i}} = \frac{\{-2[\omega \ln(\eta) + (\omega - 1)(1 - \eta)]\}^{1/2}}{\omega \left(\frac{1}{\eta} - 1 \right) + 1} \quad \text{Equation 13}$$

Ecoulement critique *Ecoulement sub-critiques*

G_c^* est un flux massique critique adimensionnel ; $\eta = P_b/P_0$. G_c^* peut être déterminé au moyen de l'abaque produit par Leung et représenté dans la figure suivante.

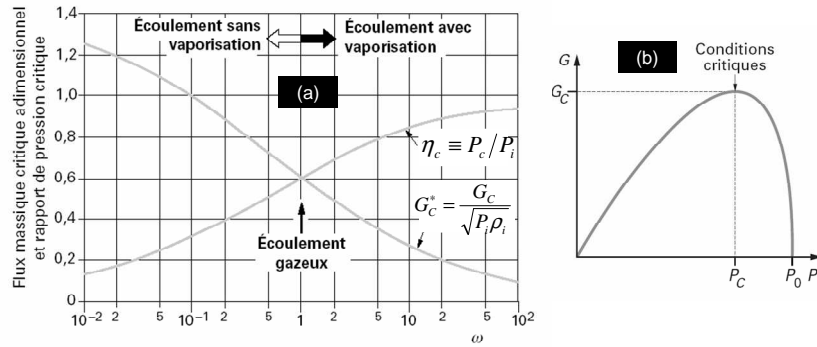


Figure 7 : Ecoulement diphasique critique à travers une tuyère idéale selon la méthode "oméga" avec $\gamma = C_p/C_v = 1,001$ (a) et signification de G_c (b).

On notera que les méthodes *oméga* et Tangren et al. se confondent dans le cas d'un écoulement diphasique sans vaporisation.

- **Le modèle ERM.**

Le modèle ERM (Equilibrium Rate Model) de **Fauske (1985)** est applicable aux systèmes vapogènes. Il considère d'une part que la pression de blocage sonique (ou pression critique) est peu différente de la pression amont et que le titre massique en vapeur est faible dans l'écoulement. Ce modèle permet ainsi d'accéder aux débits d'écoulement de façon plus simple. Il tend à surévaluer le flux G d'environ 10 % par rapport aux modèles HEM (**Etchells et al. 1998 [1]**).

- **Cas particulier d'un écoulement monophasique gaz.**

Dans le cas particulier d'un écoulement purement gaz, le flux massique est donné par :

$$G = \sqrt{\frac{P_i}{v_i} \gamma \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} \quad \text{et} \quad G^* = \frac{G}{\sqrt{P_i/v_i}} = \sqrt{\gamma \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} \quad \text{Equation 14}$$

Pour un gaz monoatomique, diatomique ou triatomique, γ vaut respectivement (environ) 5/3, 7/5 et 9/7 et le flux adimensionnel G^* vaut respectivement 0,73 ; 0,68 et 0,66. Pour $\gamma \approx 1$, G^* vaut 0,61. Les calculs selon la méthode de Tangren ou selon la méthode oméga (pour $\omega = \alpha_i = 1$) sont bien compatibles avec ce cas particulier.

Rappel : Le gaz évacué étant considéré comme un gaz parfait, sa masse volumique découle de l'équation d'état des gaz parfaits.

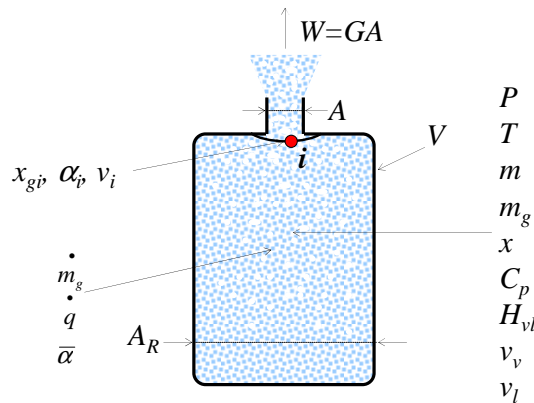
$$\rho_i = \rho_{gaz,i} = \frac{P_i M_{wg}}{RT_i} \quad \text{Equation 15}$$

• Quelques précisions

Dans les expressions qui précèdent, le flux massique G est défini en considérant que le l'évent est une tuyère convergente idéale : $C_D = 1$ (Leung, Gustin[3]). Sur une installation industrielle, l'évent possède un coefficient de striction. Il est très souvent disposé dans une ligne d'évent permettant une collecte de l'effluent évacué. Cette ligne induit des pertes de charge supplémentaires qui doivent être prises en compte pour le calcul de la capacité d'évacuation de l'ensemble du système de décompression de l'enceinte. Des méthodes existent pour cela et on pourra avantageusement consulter les publications de J.L Gustin par exemple (Gustin[2] et Gustin[3]).

I.B Méthodes "classiques" de dimensionnement des événements.

Nous venons d'exposer l'évaluation théorique et/ou expérimentale des différents éléments qui permettent de dimensionner les événements. Dans ce chapitre, nous proposons de montrer comment ces éléments sont pratiquement pris en compte pour déterminer la taille d'un événement. De façon générale, le dimensionnement des événements de sécurité, dans le cas d'un emballage thermique de réaction, repose sur une égalité entre la vitesse volumique de production du gaz ou de la vapeur et la vitesse d'évacuation à travers le système d'évent au moment du turnaround (quand $(dT/dt)_{\max}$ ou $(dP/dt)_{\max}$ sont atteinte ; dans la parie discussion, nous reviendrons sur la validité de ce critère sur les trois types de systèmes vapogène, gassy ou hybride).



Ce point est crucial surtout pour les systèmes hybrides. Nous y reviendrons dans chaque cas. Dans ce qui suit, nous allons montrer comment ce principe est pris en compte pour chaque type de système. Notre étude porte sur les systèmes non tempérés. Il est généralement admis que les méthodes DIERS peuvent être très surdimensionnantes pour ces systèmes, contrairement aux

systèmes tempérés. Il nous a donc semblé opportun de présenter aussi les méthodes de dimensionnement pour les systèmes tempérés pour introduire les problèmes qui nous préoccupent.

I.B.1 Dimensionnement des événements pour les systèmes vapogènes.

Principe général

De nombreux auteurs proposent des méthodes de dimensionnement des événements pour les systèmes vapogènes. Mais la méthode standard utilisée dans la méthodologie DIERS est celle exposée par **Leung (1986a, 1995)**. C'est la *méthode analytique I de Leung* définie dans le DIERS Project Manual (**Fisher et al. 1992**) comme la méthode à suivre pour le dimensionnement des événements dans le cas de systèmes tempérés. Leung propose de considérer un bilan thermique et un bilan de matière au turnaround. Le bilan matière au turnaround s'écrit :

$$W = G.A \ ; \ \dot{V}_v = \frac{W}{\rho} = G.A.v \quad \text{Equation 16}$$

La masse volumique du fluide évacué dépend de son taux de vide (α) selon la relation :

$$\rho = \alpha \rho_v + (1 - \alpha) \rho_L \cong (1 - \alpha) \rho_L \quad \text{Equation 17}$$

Le débit volumique de vapeur générée par l'emballlement de la réaction est donné par la relation :

$$\dot{V}_v = \frac{W}{\rho} = \frac{Q_{rxn}}{h_{vl} * \rho_v} = \frac{m * q_{rxn}}{h_{vl}} v_v \quad \text{Equation 18}$$

Pour une évacuation monophasique vapeur, l'équation de dimensionnement est obtenue à partir l'Equation 16 et de l'Equation 18 posant $\rho = \rho_v$ et $m = m_0$ (la masse réactive initiale). Ce qui revient à supposer qu'aucune surpression n'est tolérée après l'ouverture de l'événement ($\Delta P = 0$ et $\Delta T = 0$; **Leung 1986a**) :

$$W = G.A = \frac{m_0 q_{rxn}}{h_{vl}} \quad \text{Equation 19 (Leung 1995)}$$

Pour une évacuation diphasique liquide/vapeur, l'Equation 19 devient (Leung 1995 et 1986a) :

$$W = G.A = \frac{m_0 q_{rxn}}{h_{vl}} * \left(\frac{\rho_i}{\rho_v} \right) \quad \text{Equation 20}$$

L'équation correspondante pour l'aire de l'évent est :

$$A_0 = \frac{m_0 q_{rxn} \rho_i}{h_{vl} G \rho_v} = \frac{m_0 q_{rxn}}{h_{vl} G \rho_v} (1 - \alpha) \rho_L \quad \text{Equation 21}$$

Dans l'équation précédente, le flux G est calculé selon les méthodes exposées précédemment. Leung propose de considérer un régime d'écoulement homogène à l'intérieur du réacteur (qui conduit à un écoulement diphasique liquide/vapeur).

Si une surpression est tolérable **Leung (1995 et 1986a)** évoque la méthode de Boyle qui définit l'aire d'évent susceptible de vider le réacteur avant que la surpression ne dépasse le niveau tolérable :

$$A = \frac{m_0}{\Delta t_p * G} \quad \text{Equation 22}$$

avec Δt_p le temps de vidange

Dans les faits, il calcule plutôt l'instant auquel a lieu le turnaround, ce qui lui permet de calculer la masse réactionnelle qui reste en supposant que entre l'ouverture de l'évent et le turnaround :

- Le flux massique G de rejet diphasique est constant ;
- q peut être remplacé par sa valeur moyenne \bar{q} ;
- Les propriétés thermodynamiques sont constantes ;
- La température (T_{\max}) et la pression (P_{\max}) maximales sont atteintes en même temps ;
- $C_v = C_p$

$$A = \frac{m_0 \bar{q}}{G \left[\left(\frac{V}{m_0} * \frac{h_{vl}}{V_{vl}} \right)^{\frac{1}{2}} + (C_p * \Delta T)^{\frac{1}{2}} \right]^2} \quad \text{Equation 23}$$

\bar{q} peut être calculée par :

$$\bar{q} = \frac{1}{2} C_p \left[\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_{set} + \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_{\max} \right] \quad \text{Equation 24}$$

Si l'essai calorimétrique n'est pas adiabatique, l'évaluation de \bar{q} doit être corrigée du facteur d'adiabaticité (**Gustin [2]**) :

$$\bar{q} = \phi \frac{1}{2} C_p \left[\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_{set} + \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_{max} \right] \quad \text{Equation 25}$$

$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{set}$ et $\left(\frac{dT}{dt} \right)_{max}$ les vitesses d'augmentation de la température respectivement à la pression d'ouverture (P_{set}) et à la pression maximale (P_{max}) ; $\Delta T = T(P_{max}) - T(P_{set})$. L'enthalpie massique de vaporisation h_{lv} et le changement de volume spécifique dû à la vaporisation (v_{lv}) sont liés par la relation de Clapeyron à volatilité constante du liquide :

$$h_{lv} = T * v_{vl} * \frac{dP}{dT} \quad \text{Equation 26}$$

$\frac{dP}{dT}$ est la pente de la courbe de pression de vapeur du mélange réactionnel.

On prend sa valeur entre T_{set} et T_{max} $\frac{\Delta P}{\Delta T}$ avec $\Delta P = P_{max} - P_{set}$.

Dans ces conditions, les bilans matière et thermique s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{dm}{dt} &= -W \\ m C_p \frac{dT}{dt} &= m \bar{q} - W * \frac{V}{m} * \frac{h_{vl}}{v_{vl}} \end{aligned} \quad \text{Equation 27}$$

L'Equation 23 peut alors s'écrire :

$$W = G.A = \frac{m_0 \bar{q}}{\left[\left(\frac{V}{m_0} T \frac{dP}{dT} \right)^{1/2} + (C_p \Delta T)^{1/2} \right]^2} \quad \text{Equation 28}$$

L'Equation 28 peut ainsi être calculée en utilisant les données issues de tests en calorimétrie adiabatique de type VSP (**Gustin [2]**).

L'expression simplifiée de \bar{q} devient progressivement moins vraie lorsque les surpressions deviennent importantes. Dans ces cas, une meilleure approximation est donnée par :

$$\bar{q} = C_p * \frac{\Delta T}{\Delta t_p} \quad \text{Equation 29}$$

Δt_p est obtenue à partir de l'historique de pression de tests en calorimétrie adiabatique en cellule fermée. D'après la théorie de l'explosion thermique de Townscend (1980), Δt_p peut s'exprimer par la relation suivante (**Leung 1995**) :

$$\Delta t_p = \frac{R}{Ea} \left[\frac{T_{set}^2}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{set}} - \frac{T_{max}^2}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{max}} \right] \quad \text{Equation 30}$$

Le rapport Ea/R peut être calculé à partir de la pente de la courbe d'emballlement $\log(dT/dt) = f(-1000/T)$.

I.B.2 Dimensionnement des événements pour les systèmes hybrides tempérés.

De nombreuses méthodes existent pour le dimensionnement des événements dans le cas de systèmes hybrides tempérés. Le but ici n'est pas de refaire le tour de ces dernières méthodes, on peut pour cela consulter très avantageusement **Friedel et Korfmann (2000)**. Nous allons chercher à illustrer ce qu'implique la coexistence de gaz et de vapeur dans la phase dispersée dans les différents bilans. Pour cela, nous allons présenter une méthode proposée par **Leung et Fauske (1987)**.

Pour les systèmes hybrides qui présentent un comportement tempéré lors de l'ouverture de l'événement, Leung et Fauske proposent d'utiliser l'équation développée pour les systèmes purement vapogènes (Equation 23). Mais, dans ce cas, le calcul de G se fait en tenant compte de la présence de vapeur de la façon suivante (cette relation nous semble très empirique et nous n'y avons trouvé aucun fondement) :

$$G_c = \left(1 - \frac{\bar{P}_v}{\bar{P}}\right) G_{c_{gaz}} + \frac{\bar{P}_v}{\bar{P}} G_{c_{vap}} ; \bar{P} = 0.5(P_{set} + P_{max}) ; \bar{P}_v = \frac{P_{set} * \dot{N}_v}{\dot{N}_v + \dot{N}_g} \quad \text{Equation 31}$$

$$\left(\dot{N}_v\right)_{Tset} = m_t * C_{vl} * \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{Tset}}{\left(T \left(\frac{dP}{dt}\right)_{Tset}\right)} \quad et \quad \left(\dot{N}_g\right)_{Tset} = \frac{V_{gaz}}{P_{set} \left(\frac{dP}{dt}\right)_{Tset}} \quad \begin{array}{l} \text{Equation 32} \\ \text{(Leung et Fauske 1987 revu} \\ \text{par Friedel et al. 2000)} \end{array}$$

Le flux massique critique d'un fluide diphasique propulsé par la détente d'un gaz est calculé en utilisant le théorème de Bernoulli pour les fluides incompressibles :

$$G_{c_{gaz}} = \sqrt{2 * v_l (P_{max} - P_{atm})} * \frac{m_0}{V}$$

Equation 33
(Leung et Fauske 1987 revu par Véhot 2006)

Le flux massique critique d'un fluide propulsé par la détente de la vapeur est calculé à partir du modèle HEM de Fauske pour les écoulements liquide/vapeur :

$$G_{cvap} = 0.9 * \left(\frac{d\bar{P}_v}{dT} \right)_{T_{set}} * \left(\frac{T_{set}}{C_{pl}} \right)^{0.5}$$

Equation 34
(Leung et Fauske 1987 revu par Friedel et al. 2000)

Dans ce cas, on voit que la présence de gaz dans une phase dispersée majoritairement composée de vapeur modifie le flux massique critique d'évacuation à travers l'évent et donc la taille d'évent nécessaire pour la protection des enceintes. La méthode de **Leung et Fauske (1987)** pour les systèmes hybrides tempérés paraît simple mais est relativement difficile à comprendre car sa description originelle se base sur des résultats hypothétiques, et les fondements scientifiques qui guident les différentes hypothèses ne sont pas fournis.

Dans le *DIERS Project Manual* (Fisher et al. 1992), la méthode recommandée pour le dimensionnement des événements dans le cas de systèmes hybrides tempérés est la *méthode analytique de Leung II*. Cette méthode brièvement présentée dans le document est proche de celle que nous venons de présenter (Leung et Fauske 1987). Une méthode plus élaborée est celle de **Leung (1992)**.

I.B.3 Dimensionnement des événements pour les systèmes hybrides non tempérés.

Globalement, les systèmes non tempérés posent de nombreux problèmes pour le dimensionnement des événements. Ainsi, il n'existe presque pas de méthode dédiée aux systèmes hybrides non tempérés. **Leung (1995)** propose par exemple de dimensionner les événements comme si les systèmes hybrides non tempérés étaient de purs gazogènes. En effet, il considère que, si un système chimique ne présente pas un "tempering" suffisant (dû à des composés volatils), il se comportera comme un pur gazogène. Le problème est de savoir à partir de quel point le taux de vapeur dans la phase dispersée donne lieu à un "tempering suffisant". De même, dans le *DIERS Project Manual*, la méthode proposée pour le dimensionnement des événements dans le cas de systèmes hybrides non tempérés est exactement la même que celle applicable aux systèmes gassy.

D'autre part, **Fauske (2000)** suggère une méthode applicable aux systèmes hybrides non tempérés en faisant l'hypothèse d'une évacuation monophasique gaz/vapeur sans perte de masse au turnaround. La formule qu'il propose pour le calcul de l'aire de l'évent est la suivante (dans l'article cité, aucune explication n'est donnée sur les autres hypothèses conduisant à ces formules) :

Pour un écoulement en régime critique :

$$A = \frac{1}{0.61CD} \left[\left(\frac{m_0}{h_{vl}} \frac{C_p}{P_{\max}} \left(\frac{dT_e}{dt} \right)_{\max} \sqrt{\frac{RT}{M_{wg}}} \right) + \left(\frac{m_0}{m_t} \frac{V_e}{P_{\max}} \left(\frac{dP_e}{dt} \right)_{\max} \sqrt{\frac{M_{wg}}{RT}} \right) \right] \quad \text{Equation 35}$$

Pour un écoulement subcritique :

$$A = \frac{1}{CD} \left[\left(\frac{m_0}{h_{vl}} \frac{C_p}{P_{\max}} \left(\frac{dT_e}{dt} \right)_{\max} \sqrt{\frac{RT}{M_{wg}}} \right) + \left(\frac{m_0}{m_t} \frac{V_e}{P_{\max}} \left(\frac{dP_e}{dt} \right)_{\max} \sqrt{\frac{M_{wg}}{RT}} \right) \right] \left[\frac{1}{2 \left(1 - \frac{P_{atm}}{P} \right)} \right]^{0.5} \quad \text{Equation 36}$$

I.B.4 Dimensionnement des événements pour les systèmes gazogènes.

Principe général.

La méthode DIERS pour le dimensionnement des événements dans le cas d'emballements de systèmes gassy se base généralement sur la méthode exposée par **Leung et Fauske (1987)** et reprise de façon plus développée dans **Leung (1995)**. Cette méthode est proche de la *Méthode Analytique III de Leung* recommandée par **Fisher et al. (1992)**. Les mêmes auteurs et d'autres ont proposé des méthodes alternatives. Mais le but de notre étude ici n'est pas de refaire le tour de ces méthodes. Nous chercherons surtout à comprendre la méthode DIERS dite "classique" développée par Leung et Fauske pour les systèmes gazogènes. Cette dernière méthode se base essentiellement sur un bilan matière.

Le bilan massique global et le bilan matière sur le gaz sont exprimés respectivement par :

$$\frac{dm}{dt} = -G.A \quad \text{Equation 37}$$

$$\frac{dm_g}{dt} = m.\dot{m}_g - Wx_{gi} \quad \text{Equation 38}$$

Par définition, le turnaround correspond au moment où la pression atteint sa valeur maximale :

$$\dot{P} = P_{\max}; \frac{dP}{dt} = 0 \quad \text{Equation 39}$$

En écrivant que la phase gazeuse respecte l'équation d'état des gaz parfaits, il en résulte :

$$G.A.v_i = v_g.m.\dot{m}_g + \frac{V_g}{T} \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad \text{Equation 40}$$

(1) (2)

Dans l'Equation 40, le terme (1) représente le débit volumique de production des gaz incondensables et le terme (2) la vitesse d'expansion thermique qui est généralement négligée. Il en résulte le bilan "universel" au turnaround :

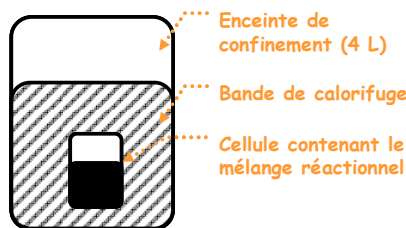
$$G.A.v_i = v_g.m.\dot{m}_g \quad \text{d'où} \quad A = \frac{v_g.m.\dot{m}_g}{G.v_i} \quad \text{Equation 41}$$

G est calculé selon les méthodes présentées précédemment. La vitesse spécifique de production des gaz, \dot{m}_g , peut être évaluée par des essais en calorimétrie adiabatique qu'on peut mettre en œuvre à l'aide du VSP par exemple.

I.B.5 Mesure expérimentale de la vitesse spécifique de production de gaz par VSP

Avec le VSP, la mesure expérimentale de la vitesse de production de gaz peut se faire soit dans une cellule fermée, soit dans une cellule ouverte vers une enceinte de confinement de plus grand volume. D'après **Ficher et al. (1992)**, l'évaluation de la vitesse maximale de production de gaz peut se faire indifféremment dans un essai calorimétrique en cellule fermée ou en cellule ouverte sur une enceinte de confinement. A condition que le coefficient d'adiabaticité du test en calorimétrie soit au plus égal à celui du réacteur à grande échelle (ou d'en faire la correction sinon).

- Test en cellule fermée.



Soit $\dot{V}_{g,\max}$ la vitesse volumique maximale de génération du gaz. **Leung (1995)** et **Fisher et al. (1992)** proposent de mesurer cette vitesse par le moyen d'un essai en cellule fermée en utilisant la relation suivante :

$$\dot{V}_{g,\max} = \frac{m_0}{m_{test}} * \frac{V_{test}}{P_{\max}} * \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\max} \quad \text{et} \quad \dot{m}_{g,\max} = \frac{V_{test} M_{wg}}{m_{test} RT} \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\max} \quad \text{Equation 42}$$

En présence de vapeur, la température maximale atteinte lors des essais calorimétriques est supérieure à celle atteinte dans le réacteur à grande échelle. L'Equation 42 est donc conservatrice de ce point de vue car elle majore la vitesse maximale de production de gaz.

L'Equation 42 calcule $\dot{V}_{g,\max}$ comme si la pressurisation de l'enceinte était exclusivement due aux gaz incondensables produits par la réaction, et donc qu'il n'y avait pas de vapeur. Or de nombreux systèmes au comportement global non tempéré présentent une part non négligeable de vapeur dans la phase dispersée. Pour évaluer $\dot{V}_{g,\max}$ dans ce cas, **Gustin [3]** propose d'utiliser la relation suivante :

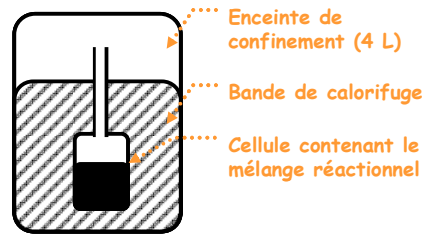
$$\dot{V}_{g,\max} = \frac{m_0}{m_{test}} * v_G * \left(\frac{dn_G}{dt} \right)_{\max} ; v_G = \frac{RT}{M_{wg} P_{\max}} \quad \text{Equation 43}$$

La vitesse molaire de génération des incondensables évaluée dans l'essai en cellule fermée est calculée par la relation :

$$\left(\frac{dn_G}{dt} \right) = n_G \left[\frac{1}{P_{cor}} * \frac{dP_{cor}}{dt} - \frac{1}{T} * \frac{dT}{dt} \right] ; n_G = \frac{P_{cor} V_g}{R * T} \quad \text{Equation 44}$$

L'utilisation d'un essai en cellule fermée semble ainsi relativement aisée pour évaluer la vitesse de génération des gaz. Mais lors de ces essais, les gaz produits peuvent être absorbés dans le liquide, minimisant ainsi la pressurisation et donc la quantité de gaz effectivement mesurée ainsi que la vitesse de production (**Etchells, Snee et Wilday 1998**). C'est notamment pour cette raison qu'il est aussi conseillé de procéder à cette évaluation en réalisant un essai en cellule ouverte (**Etchells et al. 1998(a)**).

- Test en cellule ouverte.



Lorsque la vitesse de production du gaz est mesurée par un essai en cellule ouverte sur une enceinte de confinement de volume plus grand que la cellule de réaction, elle peut s'exprimer par la relation suivante (**Gustin [3], Leung 1995, Fisher et al. 1992**) :

$$\dot{V}_{g,\max} = \frac{m_0}{m_{\text{test}}} * \frac{V_e}{P_{\max}} * \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\max} * \left(\frac{T_{\max}}{T_e} \right) \text{ et } \dot{m}_{g,\max} = \frac{V_e M_{wg}}{m_{\text{test}} R T_e} \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\max} \quad \text{Equation 45}$$

Dans l'Equation 45, le rapport (T_{\max}/T_e) est une correction proposée par Leung (**Fisher et al. 1992**) pour tenir compte du fait que l'ensemble du ciel gazeux n'est pas à la même température que le mélange qui s'emballe dans le réacteur. Cette relation suppose également que le volume du mélange réactionnel est négligeable devant le volume de l'enceinte de confinement. Cette hypothèse est largement vérifiée dans le cas du VSP2 (0.1 L / 4 L). Une autre hypothèse (mais non énoncée) est que lors de l'essai, la pressurisation est uniquement le fait des gaz incondensables et donc que les vapeurs éventuelles se condensent immédiatement dans l'enceinte de confinement.

Calcul final de l'aire de l'évent.

L'établissement d'une équation finale de l'aire de l'évent demande de déterminer en plus :

- Le volume spécifique du gaz
- Le volume spécifique du mélange traversant l'évent et donc son taux de vide.
- Le flux massique à l'évent

Le volume spécifique du gaz est obtenu à partir de l'équation des gaz parfaits dans les conditions de turnaround :

$$V_{gaz,P_{\max}} = \frac{R(T) \dot{m}_{g,\max}}{P_{\max} * M_{wg}} \quad \text{Equation 46}$$

Le volume spécifique du mélange et son flux massique G traversant l'évent dépendent de sa composition et donc du level-swell. DIERS (**Fisher et al. 1992**) recommande d'utiliser un modèle

HEM en supposant un régime hydrodynamique homogène dans le réacteur (pas de désengagement).

Dans ce cas :

$$v_i = v_{i,\text{hom}} = \frac{V}{m_0} \text{ et } G = G_{\text{HEM},\text{hom}}$$

L'aire d'évent calculée suivant l'hypothèse d'écoulement homogène à l'équilibre et sur la base d'essais calorimétriques en cellule ouverte est ainsi donnée par :

$$A = A_{\text{DIERS},2\phi} = \frac{m_0^2}{m_t} * \frac{(T) \dot{m}_{g,\text{max}}}{T_e} * \frac{V_e}{V} * \frac{1}{P_{\text{max}}} * \frac{1}{G_{\text{HEM},\text{hom}}} * \left(\frac{dP_e}{dt} \right)_{\text{max}} \quad \text{Equation 47}$$

Fauske (2000) recommande de considérer un écoulement monophasique gaz. Dans ce cas $v_i = v_{\text{gaz},P_{\text{max}}}$. Si nous considérons un écoulement purement gaz pour le dimensionnement, le flux massique peut être calculé par les méthodes de calcul de débit de gaz (voir précédemment) et l'aire d'évent qui en découle est (données issues d'un essai en cellule ouverte) :

$$A_{\text{DIERS},1\phi} = \frac{m_0}{m_t} * \frac{V_e}{\sqrt{\gamma \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}}} * \frac{\sqrt{T_{P_{\text{max}}} \cdot M_{\text{wg}} / R}}{T_e} * \frac{1}{P_{\text{max}}} * \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\text{max}} \quad \text{et} \quad \frac{1}{G v_i} = \frac{1}{0.61 C_D} * \sqrt{\frac{M_{\text{wg}}}{RT}} \quad \text{Equation 48}$$

D'où :

$$A = \frac{1}{0.61 * C_D} * \frac{m_0}{m_t} * \frac{V_e}{P_{\text{max}}} * \sqrt{\frac{M_{\text{wg}}}{RT}} * \left(\frac{dP_e}{dt} \right)_{\text{max}} \quad \text{Equation 49}$$

Les différentes expressions d'aire d'évent que nous venons de rappeler ont été établies à partir de résultats de tests en calorimétrie adiabatique (ou pseudo adiabatique) en cellule ouverte sur une enceinte de confinement et en considérant deux régimes d'écoulement : diphasique homogène et monophasique gaz. Il est théoriquement possible d'utiliser des résultats issus de tests en cellule fermée et aboutir à des formulations semblables. Nous verrons plus tard que de tels tests doivent être utilisés avec précaution.

I.B.6 Application de la méthode DIERS sur les cas réels : problème de surdimensionnement.

En France, une large majorité des cas de dimensionnement des événements porte sur les systèmes vapogènes (**Gustin [2]**). Généralement, les calculs basés sur les formules de Leung (Equation 23) prédisent des aires d'évent acceptables. Leung recommande de considérer un régime homogène

dans le réacteur. Cela peut occasionner de légères surestimations des aires d'évent lorsque l'écoulement à travers l'évent est monophasique vapeur. **Friedel et Korfmann (2000)** ont présenté des comparaisons entre des calculs d'événements selon la méthode de Leung et des aires d'événements obtenues sur des réacteurs de volumes et de taux de remplissage différents. Une des comparaisons porte sur la réaction d'estérification non catalysée méthanol/anhydride acétique et, dans ce cas, les aires d'événements calculées sont 2 à 7 fois plus grandes que les aires expérimentales (excepté un cas qui donne un rapport de 22). Ils présentent également l'exemple de l'emballement d'une polymérisation radicalaire d'acétate de vinyle en émulsion. Dans ce cas, le rapport entre les aires d'évent réelles et celles calculées est de l'ordre de 1,5 à 3. Pour les systèmes vapogènes, la méthodologie DIERS conduit donc à surestimer l'aire des événements. Dans le cas de la méthode de Leung, le facteur de surdimensionnement est inférieur à 10, limite généralement acceptée par les équipes en charge du dimensionnement des événements.

Les données comparant les résultats expérimentaux et des calculs théoriques sont beaucoup moins abondants dans le cas de systèmes non tempérés (**Friedel et Korfmann, 2000**). Ils affirment cependant que la méthodologie DIERS pour les systèmes gassy surestime systématiquement les tailles d'évent nécessaires. **Wilday (1997) et Singh (1994)** abondent dans le même sens et annoncent même que la méthode peut conduire à des tailles d'évent irréalistes. Cependant, **Hare et Adams (2001)** ont présenté des comparaisons entre des calculs d'événements suivant la méthodologie DIERS et des résultats expérimentaux fournis par plusieurs industriels. Leurs comparaisons portaient notamment sur la solution de peroxyde de 3,5,5-triméthyl hexanoyl à 37,5 % en masse dans l'isododécane (également traité comme pur gassy par **Fauske 2005**). Les données calorimétriques nécessaires aux calculs DIERS sont issues d'un essai RSST (donc forcément un essai en cellule ouverte sur une enceinte de confinement). En considérant un écoulement monophasique gaz, les résultats de leurs calculs semblent assez proches des essais expérimentaux, contrairement aux calculs supposant un écoulement diphasique homogène qui sont très surdimensionnants (voir Figure 8)

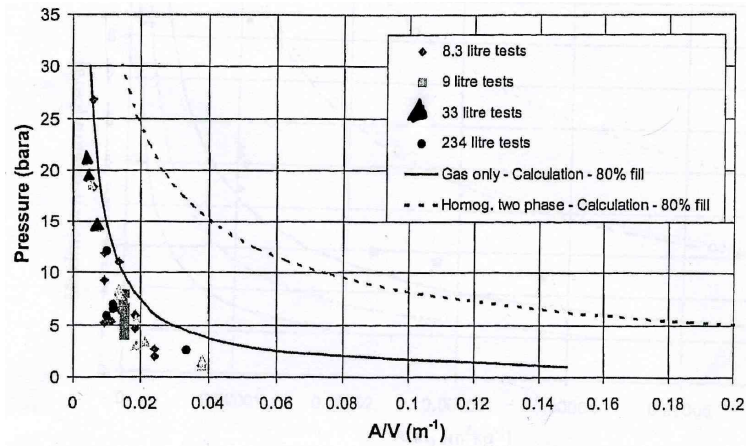


Figure 8 : Comparaison calculs DIERS vs Expériences (Hare et Adams 2001).

Pour les systèmes hybrides non tempérés, il est recommandé (Fisher et al. 1992, Leung 1995) de dimensionner les événements en considérant le système chimique comme un pur gazogène. En appliquant cette démarche sur le système HPOC 30 % dans le butyrate, Véhot (2006) a observé que la méthode de Leung et Fauske (1987) pour les systèmes gassy pouvait conduire à un rapport de 250 ou même 1000 entre les aires d'évent calculées et les aires d'événements réellement nécessaires.

En général, la méthodologie DIERS est donc surdimensionnante. Mais c'est dans le cas des systèmes non tempérés que ce facteur de surdimensionnement est le plus important. Un des objectifs de notre étude sera de comprendre l'origine de ce comportement et d'essayer de proposer les moyens de limiter le surdimensionnement tout en demeurant conservatif.

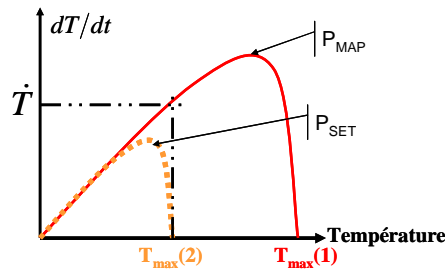
I.C Dimensionnement des événements pour les systèmes non tempérés : Méthodologies dérivées du DIERS.

De nombreuses méthodes ont été développées, sur la base de la méthode classique DIERS, pour essayer de réduire le surdimensionnement. Parmi celles qui se rapportent aux systèmes non tempérés, nous en avons retenu deux qui rentrent dans le cadre de la discussion que nous proposerons sur nos études expérimentales.

I.C.1 La méthode de Creed & Fauske (1990) : prise en compte de l'effet de la vaporisation.

Creed et Fauske (FAI, 1990) ont présenté une méthode simplifiée de dimensionnement des événements à mettre en œuvre sur la base de tests calorimétriques réalisés avec le calorimètre RSST. Ils recommandent d'abord de reproduire le scénario étudié dans le calorimètre RSST avec une pression

initiale égale à pression maximale admissible par l'enceinte à protéger (P_{MAP}). Si le système chimique se comporte comme un pur vapogène (la pression finale après refroidissement est égale à la pression initiale), la méthode recommande alors de répéter le test calorimétrique mais avec une pression initiale égale à la pression d'ouverture prévue pour l'événement à protéger (P_{SET}). Ceci a pour but d'essayer d'atteindre un point d'ébullition du système chimique. Le dimensionnement de l'événement est alors réalisé avec la vitesse maximale de montée en température atteinte lors de ce dernier test (\dot{T}) correspondant au premier test calorimétrique et à la température maximale atteinte lors du second (qui peut être une température d'ébullition).



L'aire de l'événement est donnée par la relation (les auteurs n'en proposent pas de démonstration) :

$$A = 1,5 * 10^{-5} \left(\frac{m \dot{T}}{F P_{SET}} \right) \quad \text{Equation 50}$$

$A(m^2)$, $m(kg)$, \dot{T} (centigrade par minute), $P_{set}(psia)$

F est un facteur de réduction du débit qui dépend du rapport L/D de la ligne d'événement. Les auteurs proposent les valeurs suivantes pour F dans le cas d'un écoulement diphasique liquide/vapeur :

L/D	0	50	100	200	400
F	1,00	0,85	0,75	0,65	0,50

Mais si le système chimique étudié a un comportement gassy (illustré, lors d'un test RSST, par une augmentation très rapide de la pression $\dot{P} \gg 0$) Creed et Fauske recommandent de dimensionner l'événement à partir d'un essai avec une pression initiale égale à P_{MAP} . La relation proposée pour dimensionner l'événement est alors :

$$A = 3 * 10^{-6} \left(\frac{1}{F} \right) * \left(\frac{m}{m_t} \right) * \left(\frac{\dot{P}}{P_{MAP}^{3/2}} \right) \quad \text{Equation 51}$$

$A(m^2)$, $m(kg)$, \dot{P} (psi/minute), $P_{set}(psia)$,

Les auteurs proposent quelques valeurs pour F dans le cas d'un écoulement diphasique liquide/gaz :

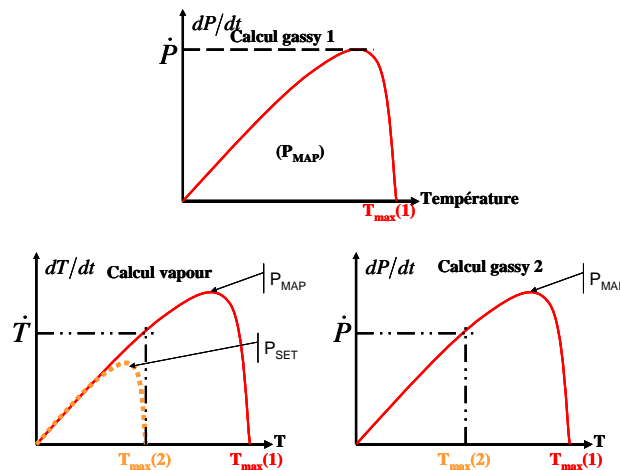
L/D	0	50	100	200	400
F	1,00	0,70	0,60	0,45	0,33

Si l'aire d'évent obtenue à partir de l'Equation 51 est impraticable, Creed et Fauske proposent de répéter l'essai RSST mais avec une pression initiale égale à P_{set} . Et si lors de ce deuxième test, un changement est observé sur \dot{T} et sur \dot{P} par rapport au premier test RSST (à P_{MAP}), le système doit être considéré comme un hybride tempéré et ce dernier test est pris pour le dimensionnement de l'évent. Les auteurs recommandent de comparer les résultats de l'Equation 50 (\dot{T}) avec celui de l'Equation 52 ci-dessous (\dot{P}) :

$$A = 5,6 * 10^{-6} \left(\frac{1}{F} \right) * \left(\frac{m}{m_t} \right) * \left(\frac{\dot{P}}{P_{SET}^{3/2}} \right) \quad \text{Equation 52}$$

$$A(m^2), m(kg), \dot{P} (psi/minute), P_{set}(psia),$$

Dans l'Equation 52, le facteur F est pris dans les conditions d'un système gassy. L'aire de l'évent retenue est la plus grande des deux derniers calculs.



Les calculs d'aires d'évents ainsi proposés supposent tous :

- Une perte de masse nulle avant le turnaround.
- Un dépassement de pression de 20 % par rapport à la pression d'ouverture ($P_{max} = 1,2P_{SET}$).
- Un écoulement diphasique homogène au turnaround.

Au-delà de ces hypothèses, les auteurs ne présentent pas l'origine des relations proposées ni les hypothèses retenues. Et ce d'autant plus que ces relations comportent des coefficients et des exposants dont les justifications ne sont pas fournies (ces formules sont spécifiques aux dimensions du calorimètre RSST). Cependant, la démarche de prise en compte de l'effet de la vapeur pour réduire la taille de l'évent calculé pour un système hybride demeure intéressante. Dans une illustration proposée par les auteurs, ils indiquent qu'ils ont ainsi réussi à diviser par 5 la taille d'un événement calculé au départ à partir de leur formule gassy.

I.C.2 Prise en compte de la masse évacuée selon Leung.

Les méthodes stationnaires de types DIERS pour le dimensionnement des événements de sécurité supposent souvent qu'au paroxysme de la réaction étudiée, la masse réactive contenue dans le réacteur soit égale à la masse initialement introduite. Cette hypothèse conservatrice est souvent désignée comme la source possible du surdimensionnement observé dans les méthodes DIERS appliquée aux systèmes non tempérés. Car il est possible qu'au turnaround, la masse réactive ait diminué notamment à cause de :

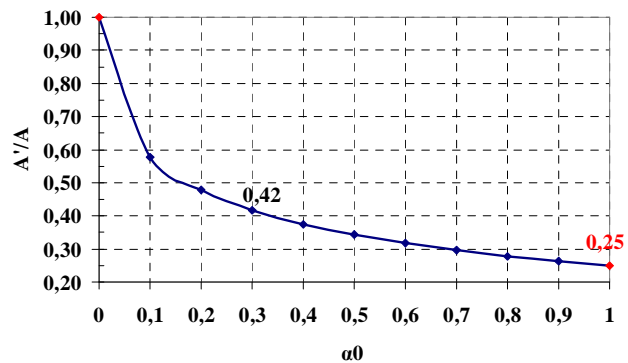
- La réaction elle-même qui a dû commencer longtemps avant le turnaround (consommation des réactifs) ;
- La masse évacuée à travers l'événement lorsque celui-ci fonctionne.

Pour tenir compte de cette perte de masse et réduire ainsi le surdimensionnement des événements des méthodes DIERS, **Leung (1995, 1992)** propose le taux de réduction suivant :

$$\frac{W'}{W_{\max}} = \frac{1}{(1 + \sqrt{\alpha_0})^2} \quad \text{Equation 53}$$

Avec W' le débit massique (Kg/s en sortie du réacteur) déterminé en tenant compte de la perte de masse ; W_{\max} le même débit déterminé en supposant une conservation de la masse réactionnelle et α_0 le taux de vide initial du réacteur. En considérant que le flux massique traversant l'événement (G) se conserve entre les deux cas (perte ou conservation de la masse), l'aire d'événement est réduite du même facteur ($W = G.A$) :

$$\frac{A'}{A} = \frac{1}{(1 + \sqrt{\alpha_0})^2} \quad \text{Equation 54}$$



Ainsi, pour un réacteur avec un taux de remplissage de 70 % ($\alpha_0 = 0,3$), A'/A vaut 0,42. Ce qui signifie que l'aire de l'événement calculée avec les méthodes DIERS peut être divisée par 2,5 ! Ce facteur de réduction de l'aire d'événement ne peut toutefois pas atteindre 4 car cela correspondrait à un mélange avec $\alpha_0 = 1$ ce qui signifie qu'il n'y a pas de liquide dans le réacteur.

Mais l'auteur prévient que le régime d'écoulement peut changer rapidement avec l'avancement de la réaction étudiée. Ce qui l'amène à indiquer que la perte potentielle de masse réactionnelle est mieux prise en compte expérimentalement par les méthodes empiriques de type "Direct Scaling" que nous présenterons dans ce qui suit.

II Dimensionnement des événements par similitude.

Introduction au dimensionnement par similitude.

Le dimensionnement des événements par similitude (méthodes empiriques) est basé sur la reproduction expérimentale du scénario retenu avec des installations à petite échelle contenant le système chimique étudié et munies d'un système d'événement similaire à celui du réacteur réel. La principale difficulté des méthodes empiriques repose sur la façon d'extrapoler un résultat obtenu à petite échelle à un réacteur à plus grande échelle. C'est le principe de similitude qui permet cette extrapolation. Ce principe stipule que pour que deux installations à deux échelles différentes soient extrapolables, elles doivent être "en similitude" tant au point de vue chimique qu'aux niveaux hydrodynamique et géométrique :

- **Similitude géométrique** : les réacteurs aux deux échelles doivent avoir le même taux de remplissage (**Véchet**) et conserver un rapport identique entre la hauteur et le diamètre du réacteur (**Friedel et Korfmann 2000**).
- **Similitude chimique** : les réactions chimiques aux deux échelles doivent être les mêmes et se produire à la même vitesse (donc à la même température). Les échanges thermiques doivent donc être conservés dans les deux échelles.
- **Similitude hydrodynamique** : les méthodes en similitude supposent que l'hydrodynamique est similaire de l'installation pilote à l'échelle réelle.

Ainsi, si le principe de similitude est respecté, Harmon et Martin (**Friedel et Korfmann, 2000**) ont proposé en 1970 de faire une extrapolation en considérant que le rapport entre l'aire d'événement A_0 et le volume du réacteur V_R se conserve à différentes échelles :

$$\frac{A_0}{V_R} = cste = \left(\frac{A_0}{V_R} \right)_{pilote} = \left(\frac{A_0}{V_R} \right)_{réacteur\ réel} \quad \text{Equation 55}$$

Pour améliorer ce critère d'extrapolation, la *FIA* (**Factory Insurance Association, Duxbury 1980**) a proposé une modification en intégrant une puissance 0,92 au rapport de Harmon et Martin :

$$\left(\frac{A_0}{V_R} \right)^{0,92} = cste \quad \text{Equation 56}$$

En 1980, Burchett a recommandé d'utiliser plutôt les deux critères suivants pour le changement d'échelle :

$$\left(\frac{A_0}{m_0} \right) = cste \quad \text{Ou} \quad \left(\frac{A_0}{\dot{Q}_s} \right) = cste \quad \text{Equation 57}$$

Avec \dot{Q}_s la chaleur produite par la réaction à la pression d'ouverture (**Friedel et Korfmann 2000**).

La principale différence entre les méthodes empiriques dites "en similitude" et les méthodes stationnaires (de type DIERS) est la similitude hydrodynamique : aucune hypothèse n'est faite sur le régime hydrodynamique tant dans le réacteur qu'au niveau de l'évent. C'est aussi une de leurs principales limitations. En effet, il n'est pas certain que les régimes hydrodynamiques se conservent entre deux échelles très différentes. Il est généralement admis que plus la hauteur d'un réacteur est grande plus la quantité de liquide potentiellement évacuée (avant ou pendant le turnaround) est importante. Si par exemple une installation pilote en similitude ne donne pas lieu à une évacuation de liquide avant le turnaround, il n'est pas certain que ceci se reproduira à grande échelle. De même, si l'installation pilote donne lieu à un rejet diphasique, il est certain qu'il le sera à plus grande échelle mais peut-être avec une plus grande fraction de liquide dans le rejet (**Friedel et Korfmann 2000**). **Leung 1995** considère que le fait que les installations à petite échelle minimisent la perte de masse réactionnelle les rend plus conservatives, dans le cas des systèmes non tempérés. Nous pensons que ceci ne peut être vrai que s'il est prouvé que le fait de conserver plus de masse réactionnelle compense largement l'augmentation du débit volumique à travers l'évent due à une fraction de liquide moins élevée dans l'écoulement.

Une autre limitation des méthodes empiriques repose sur les échanges thermiques au niveau des parois des réacteurs. En effet, plus le réacteur est grand, plus les échanges thermiques à travers la surface mouillée sont faibles. Il est donc généralement difficile de respecter la similitude thermique. Pour demeurer exploitables, les installations pilotes doivent donc être conservatives c'est-à-dire que si elles ne peuvent pas être en similitude, il vaut mieux qu'elles exagèrent le scénario catastrophe étudié. Par exemple, si le scénario étudié est une perte de capacité de refroidissement, il faut être

sûr qu'à petite échelle, l'échange thermique est exagéré entre le réacteur et le milieu extérieur. Sinon, plus une installation est petite, plus elle doit diminuer ses échanges thermiques avec le milieu ambiant pour demeurer conservative.

II.A Le « Direct Scaling ».

II.A.1 Principes du «direct scaling».

Parmi les méthodes empiriques dites "en similitude", la plus simple à mettre en œuvre est certainement celle du "Direct Scaling". Cette méthode consiste à utiliser une cellule calorimétrique comme réacteur pilote (type cellule VSP, de volume environ 0,1 L), la cellule étant munie d'un tube la reliant avec une enceinte de confinement extérieure. Ce dernier tube fait office de ligne d'évent et son diamètre serait le diamètre d'évent du réacteur pilote.

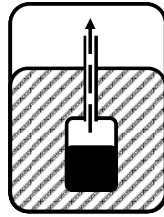


Figure 9 : Scéma de principe du "direct scaling" mis en oeuvre dans une calorimètre VSP.

Le résultat de l'essai à petite échelle est transposable à grande échelle à condition que (**Leung 1995**) :

- L'évent qu'on cherche à dimensionner sera bien placé au-dessus du réacteur réel ("*top venting*") ;
- Le tube de sortie de la cellule calorimétrique à un diamètre suffisamment grand pour permettre une vidange complète du mélange réactionnel lors de l'essai à petite échelle.

Si ces conditions sont respectées, le critère d'extrapolation à une échelle plus grande est équivalent à un des critères proposés par Burchett :

$$\left(\frac{A_0}{m_0} \right) = cste \quad \text{Equation 58}$$

II.A.2 Avantages et limites de la méthode du «direct scaling».

La méthode du "Direct Scaling" a l'avantage d'être particulièrement facile à mettre en œuvre. En effet, elle revient à faire un test calorimétrique en cellule ouverte (comme on pourrait le faire pour la méthode DIERS). Cependant, même si elle est annoncée comme donnant des aires d'évent plus

petites que les calculs DIERS tout en demeurant du côté de la sécurité, elle reste assez peu décrite dans la littérature scientifique. Nous n'avons même pas pu trouver d'exemple pratique de dimensionnement d'évent faisant usage de cette méthode. D'autre part, le test du "Direct Scaling" se déroule avec une cellule ouverte en permanence. Ceci nous semble en contradiction avec le fonctionnement habituel d'une ligne d'évent qui ne doit s'ouvrir qu'à une pression définie. Enfin, telle qu'elle peut être mise en œuvre, cette méthode qui paraît simple est finalement peu flexible dans la pratique. En effet, les diamètres des cellules réactives ne sont pas modifiables à volonté. Les tailles d'évent qui peuvent être testées sont donc finalement très limitées. Dans le cas de cellules VSP par exemples, les diamètres disponibles à notre connaissance sont : 1/8" ; 1/4".

II.B L'installation en similitude ONU 10 L.

Dans le cadre de la réglementation du transport des matières dangereuses, les Nations Unies ont produit un *Manuel de Tests et de Critères* (UN 2003). Pour le transport des peroxydes organiques dans des citernes, le manuel ONU préconise de vérifier le dimensionnement des événements de sécurité disposés sur ces citernes en cas de perte de 1 % de leur isolation thermique. Pour cela, le manuel propose un test en similitude dans un réacteur cylindrique horizontal de volume 10 L.

II.B.1 Principe de l'installation ONU 10 L.

Le schéma de l'installation ONU 10 L est représenté sur la Figure 10 (UN, 2003).

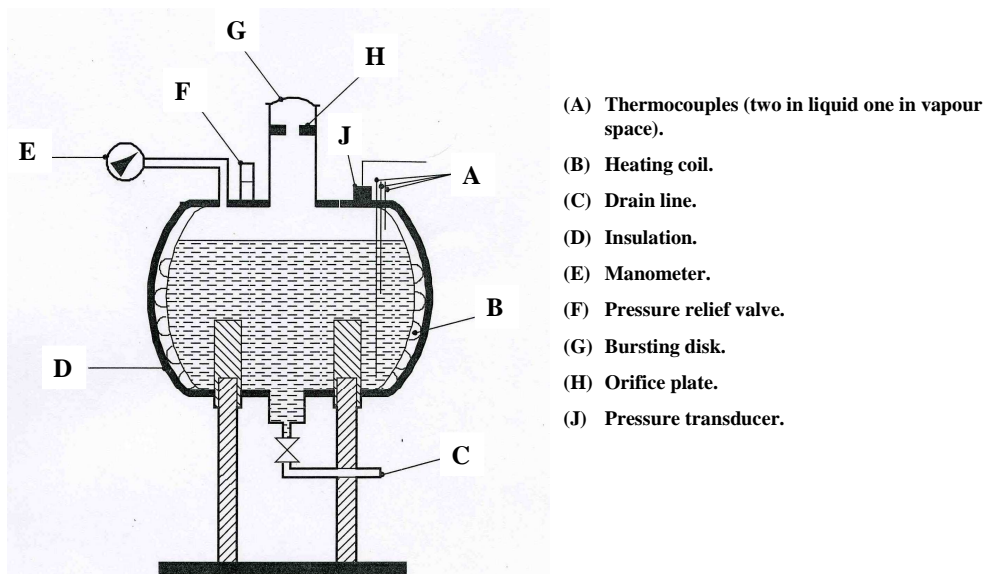


Figure 10 : Schéma de l'installation ONU 10 L.

Au-dessus du réacteur, sont disposés :

- Un orifice de respiration simulé par une soupape de faible capacité ou un orifice permanent de 1 mm de diamètre ouvert à l'atmosphère (F).
- Un disque de rupture (G) et un orifice calibré de diamètre variable (H) permettent de simuler le fonctionnement d'un événement de sécurité. La pression de rupture du disque est égale à la pression d'ouverture de l'événement disposé sur la citerne à protéger.
- Pour la sécurité de l'installation elle-même, un autre disque de rupture, de plus grande taille, peut être installé. La pression de rupture de ce dernier est fixée à 80 % de la pression maximale admissible du réacteur de test.

La surface extérieure du réacteur ONU est pourvue de résistances chauffantes (G) alimentées par une source électrique de puissance constante. Cela permet de simuler un scénario d'incendie. L'ensemble de l'installation est isolé thermiquement avec de la laine de roche (D). La température est mesurée par trois thermocouples (A) : 2 situés dans la phase liquide, 1 dans la phase gaz. La pression est mesurée à l'aide d'un capteur capable de suivre à la fois des faibles et des brusques variations de pression (E). Lorsque l'aire de l'événement utilisé avec le réacteur de test a donné une pression convenable, le résultat est transposé à la citerne mobile réelle selon le critère de conservation du rapport A/V :

$$A_{citerne} = V_{citerne} * \frac{A_{réacteur\ test}}{V_{réacteur\ test}}$$

II.B.2 Avantages et limites de la méthode ONU 10 L.

L'installation ONU 10 L est une méthode empirique. Elle en a donc tous les avantages (pas besoin de modèles théoriques pour le dimensionnement des événements) et les inconvénients (problèmes liés au bien fondé du critère d'extrapolation et du respect de la similitude entre deux échelles). Un élément important est que les quantités de matières dangereuses mises en œuvre durant les tests sont telles que les expérimentations doivent avoir lieu sur un site gardé qui dispose d'importantes distances de sécurité (zone pyrotechnique). Les opérateurs doivent aussi être protégés par un "bunker" sécurisé. En cas de besoin, si les produits testés sont trop dangereux, l'installation peut même être mise, elle aussi, dans un "bunker" convenablement ventilé. Toutes ces contraintes rendent la méthode ONU difficile à mettre en œuvre. A notre connaissance, au moment où nous rédigeons ce document, il n'existe qu'une seule installation de ce type en France, celle de l'INERIS (site de Verneuil en Halatte).

II.C L'installation EMSE "en similitude 0,1 L" (Véchet et al. 2008).

A l'Ecole des Mines de Saint-Étienne, L. Véchet (2006) a développé une maquette en similitude à l'échelle 0,1 L, en collaboration avec l'INERIS. Cette maquette est une extension du calorimètre pseudo-adiabatique VSP2 dans sa configuration "Blowdown", auquel il a été ajouté une ligne d'évent et un système aval de mesure de la masse évacuée.

II.C.1 La ligne d'évent : simulation du fonctionnement d'un disque de rupture.

Sur les réacteurs et les bacs de stockages industriels, il existe généralement deux systèmes d'évacuation :

- Un système de respiration ou "feedbleed system" conçu pour éviter les variations de pression dans les enceintes lors des opérations de vidange et/ou de remplissage des enceintes (évent de procédé).
- Une ligne d'évent de sécurité, munie d'un disque de rupture ou d'une soupape qui protège l'enceinte contre les surpressions accidentelles proprement dites.

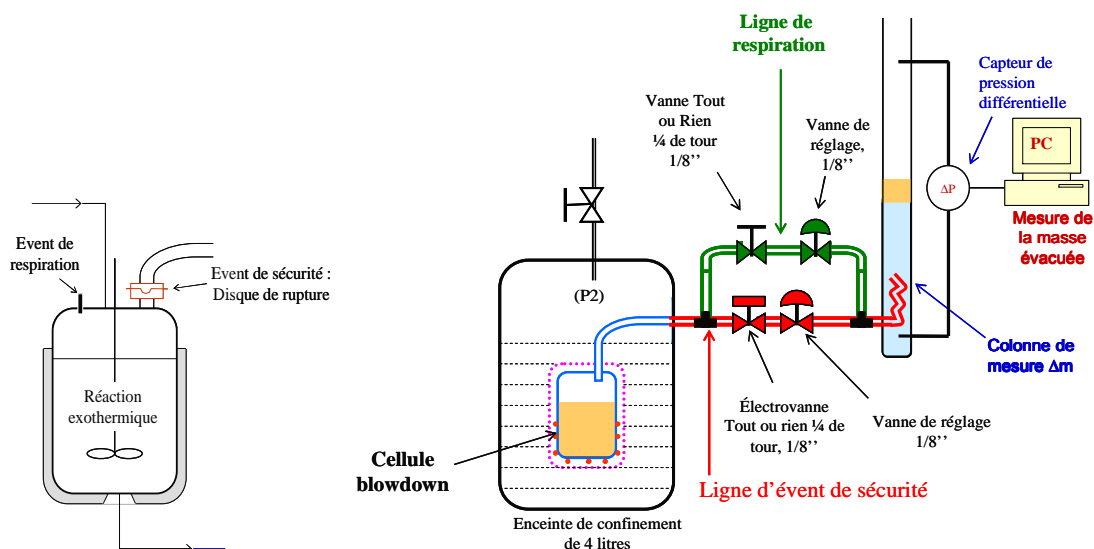


Figure 11: Schéma d'un réacteur industriel et de la maquette en similitude à 0,1 L

Sur la maquette en similitude, la respiration (qui est toujours ouverte) est simulée par "une ligne de respiration" et une "ligne d'évent de sécurité" simule le fonctionnement d'un disque de rupture. La ligne d'évent de sécurité, constituée d'un tube en acier de diamètre intérieur 1,76 mm (1/8"), est

directement reliée à la cellule blowdown. Elle comprend une vanne ¼ tour à commande électropneumatique (diamètre 1,76 mm, $C_v = 0,15$) et une vanne de fin réglage ($C_v < 0,03$). Durant un essai, lorsque la pression dans la cellule atteint une pression fixée et sous la commande du logiciel fourni avec le VSP2, la vanne ¼ tour s'ouvre simulant ainsi le fonctionnement d'un disque de rupture. L'ouverture de la vanne de réglage fin permet quant à elle de simuler le diamètre du disque de rupture.

Installée en parallèle à la ligne d'évent, la ligne de respiration est également constituée de tube en acier de diamètre intérieur 1,76 mm munie d'une vanne ¼ tour à commande manuelle et d'une vanne de réglage fin. L'ouverture de la vanne de réglage fin simule la taille de l'orifice de respiration. La ligne de respiration restant toujours ouverte tout au long du test, elle retarde la montée en pression dans la cellule de réaction.

Les deux lignes doivent représenter des aires équivalentes à des organes de dépressurisation (A_{event} et $A_{\text{respiration}}$). Ces aires sont déterminées à partir de tests de calibration réalisés par des débits d'azote à travers les lignes, en provenance de l'enceinte du VSP2. En prenant l'hypothèse de gaz parfaits et en considérant une température constante, le débit massique sortant du calorimètre est donné par :

$$\dot{m}_{VSP} = \frac{dm}{dt} = \frac{V_e M_{wg}}{RT} \left(\frac{dP}{dt} \right) = f(P) \quad \text{Equation 59}$$

Ainsi, à partir des enregistrements VSP, on peut tracer la courbe $\dot{m}_{VSP} = f(P)$. Le débit massique de gaz à travers une tuyère idéale convergente de section A est donné par :

$$\dot{m}_{critique} = A \sqrt{\gamma P \rho_{gaz} \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} ; \dot{m}_{subcritique} = A \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1} \rho_{gaz} P \left[\left(\frac{P_{atm}}{P} \right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left(\frac{P_{atm}}{P} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma}} \right]} \quad \text{Equation 60}$$

$$\text{Le rapport de pression critique : } \left(\frac{P_{atm}}{P} \right)_{critique} = \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\gamma/(\gamma+1)}$$

Pour les gaz diatomiques comme l'azote (N_2), $\gamma \approx 1,4$ et $(P_{atm}/P)_{critique} \approx 0,53$. En posant l'égalité entre le débit sortant de l'enceinte VSP et celui traversant le dispositif aval, on obtient l'aire de la section de passage. Dans la pratique, on trace les deux courbes $\dot{m}(P)$ et on les fait coïncider en faisant varier A. L'aire de la tuyère idéale est reliée à l'aire de passage géométrique par un coefficient de débit (C_D) telle que : $A = C_D A_{géométrique}$. L'évent de sécurité est assimilé à une tuyère

idéale ($C_D \equiv 1$) et la respiration à un orifice ($C_D = 0,6$). Des essais de calibration réalisés par un débit d'azote à travers la ligne d'évent permettent de relier le nombre de tours d'ouverture des vannes de réglage fin à des diamètres équivalents. Le rapport A/V est ainsi déterminé avec une incertitude de $\pm 2,3 \%$.

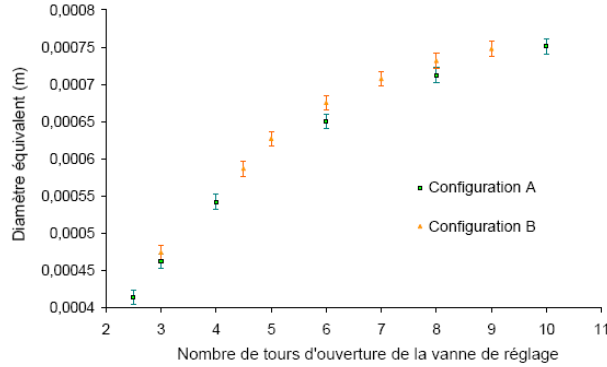


Figure 12 : Diamètre de tuyère idéale équivalente en fonction de l'ouverture de la vanne à pointeau de la ligne d'évent de sécurité.

II.C.2 Le système de mesure de la masse évacuée à travers la ligne d'évent.

La ligne d'évent est directement reliée à un système de mesure de la masse évacuée. Il est constitué d'une colonne de verre ($H = 1 \text{ m}$, $D = 5 \text{ cm}$) contenant une quantité initiale d'eau à température ambiante. Cette eau sert de trempe à la réaction. La masse évacuée est mesurée par un capteur de pression différentielle entre le pied et le sommet de la colonne. Ce capteur mesure en fait la variation de pression hydrostatique induite par le liquide provenant de la cellule réactive :

$$m_P = \rho_{\text{produit}} \Delta h_{\text{produit}} \text{Section} = \text{Section} \left(\frac{\Delta P_{\text{mesure}} - \Delta P_0}{g} \right) \quad \text{Equation 61}$$

L'évolution de la température et de la pression dans le réacteur VSP est enregistrée par l'application VSP qui pilote le déroulement de l'essai. Une application Labview® a été développée pour l'enregistrement dans le temps de la variation de pression différentielle du système de mesure de la masse évacuée.

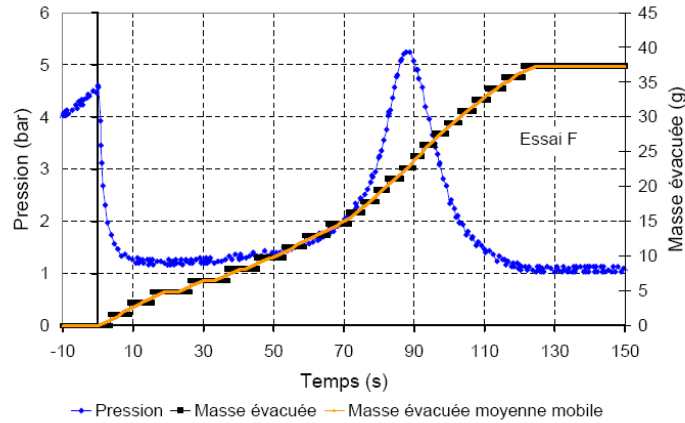


Figure 13 : Exemple de mesure de la masse évacuée lors d'un blowdown.

II.C.3 Avantages et limites de la maquette en similitude à 0,1 L.

La maquette permet de combiner dans une seule installation les avantages de l'outil VSP et ceux de la maquette ONU 10 L. En effet, c'est une méthode en similitude (directement extrapolable à une grande échelle) qui est mise en œuvre à l'échelle du laboratoire et qui permet l'usage de faibles quantités de matière dangereuses (généralement moins de 100 g de matière).

La comparaison d'essais réalisés dans les mêmes conditions (selon le principe de similitude) avec la maquette à 0,1 L et avec l'installation ONU 10 L a permis de valider l'usage de la maquette en scénario incendie avec le mélange HPOC 30 % dans le butyrate^[2]. La Figure 14 représente valeurs de $P_{\max}(A/V)$ obtenues dans les deux cas.

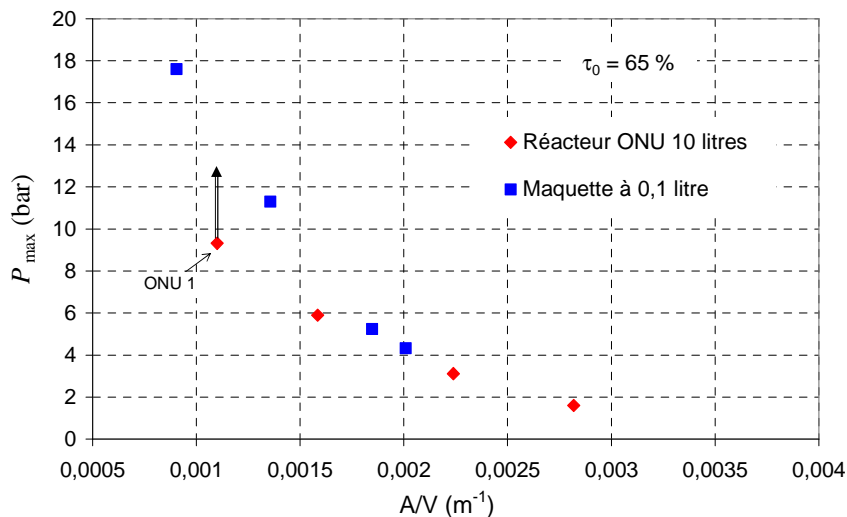


Figure 14 : Confrontation maquette 0,1 L / réacteur ONU 10 litres : $P_{\max} = f(A/V)$

^[2] 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate. Dans la suite du document, nous le nommerons "butyrate".

La maquette, complétée en aval par le système de mesure du liquide évacué, a également permis un début de compréhension du déroulement du blowdown lors de l'emballlement d'un système non tempéré. En effet, concernant la composition du mélange traversant l'évent, l'étude du mélange HPOC dans le butyrate en simulation incendie nous enseigne que nous pouvons avoir trois types d'écoulements ainsi qu'illustré sur la Figure 15 :

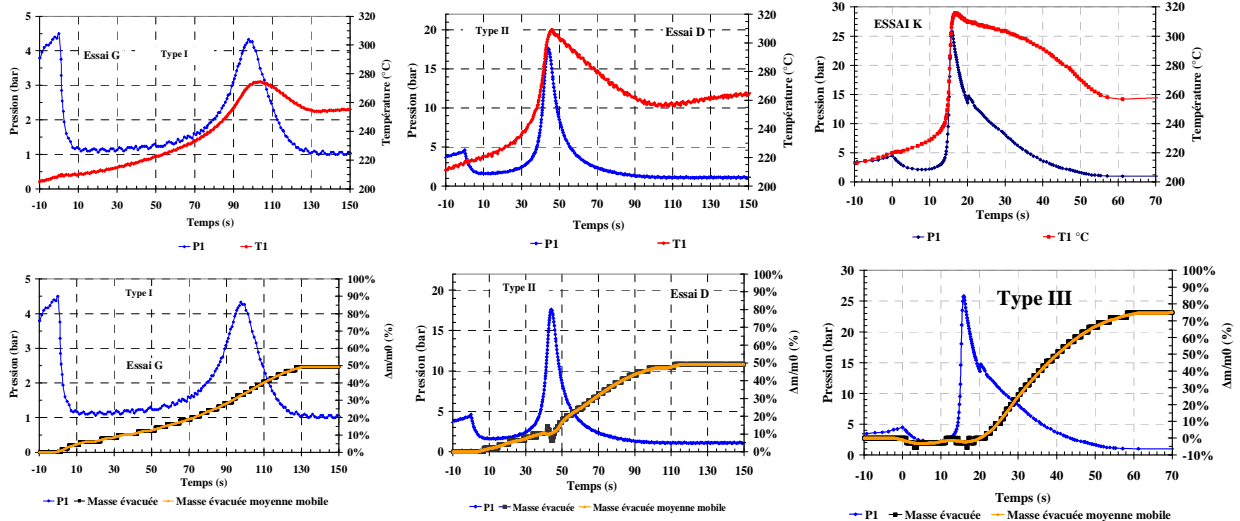


Figure 15 : Les différents profils de liquide évacué à travers l'évent (Véchat 2006).

Type I (A/V élevé) : évacuation de liquide dès l'ouverture de l'évent et sans interruption jusqu'à la fin l'évacuation.

Type II (A/V médian) : évacuation de liquide avant et après le second pic de pression, avec un pallier sur la courbe du liquide évacué au moment du second pic de pression. Ce pallier laisse à penser que l'évacuation est monophasique gaz à ce moment.

Type III (faible A/V) : évacuation purement monophasique gaz de l'ouverture de l'évent au second pic de pression, la sortie de liquide n'étant mesurée que durant la détente post emballlement.

Cependant, au moment où nous commençons notre étude, la maquette à 0,1 L présentait quelques limites à repousser pour permettre une étude plus élargie. Pour les essais en cellule fermée, la maquette a besoin d'un système de régulation de la pression dans l'enceinte de confinement. Cette régulation permet d'éviter l'explosion ou l'écrasement durant les phases de pressurisation et de détente de la cellule de réaction. Le système d'origine fourni avec le VSP (le "Pressure Control Box") s'est avéré extrêmement limitant, que ce soit en pressurisation ou en détente. Cette limitation a notamment empêché L. Véchat de réaliser des essais en cellule fermée avec le mélange HPOC 30 % dans le butyrate. Ensuite, le système de mesure aval ne permet pas de faire un bilan matière

global du blowdown. En effet, le gaz évacué n'est pas mesuré et, dans le liquide mesuré, il est difficile de distinguer s'il s'agit réellement de liquide entraîné par le gaz ou de vapeur condensée dans l'eau de trempe. Enfin, l'étude du blowdown des systèmes non tempérés n'a été faite que sur le seul mélange HPOC dans le butyrate. Il est donc difficile de tirer des conclusions générales à partir d'un cas qui peut être une exception. De plus, ce mélange qui a initialement été sélectionné pour être proche d'un pur gassy s'est avéré au final très sensible à la vaporisation. D'autre part, L. Véchet a observé que lorsque la maquette est utilisée dans un scénario adiabatique, elle donne lieu à des déperditions thermiques qui conduisent la maquette à être non conservative pour le dimensionnement des événements.

III Définition d'un système non tempéré.

Introduction.

Les termes de système tempéré, non tempéré ou de "tempering" nous ont semblé quelque peu imprécis. Nous essayons ci-dessous de préciser le vocabulaire. Pour les systèmes purement vapogènes, **il y a contrôle de la température par la pression** (équilibre liquide/vapeur) : les systèmes sont clairement **tempérés**. Au contraire, pour des systèmes purement gazogènes, l'absence de ce lien thermodynamique fait que le contrôle de la pression n'a aucun effet sur l'évolution de la température de la phase liquide : ces systèmes sont clairement non tempérés.

Dans le cas d'un système hybride où coexistent gaz incondensables et vapeurs (supposées en équilibre avec la phase liquide), la notion de système tempéré devient plus subtile. Les cas où soit la vapeur soit le gaz sont tellement majoritaires qu'ils masquent l'existence de l'autre composé dans la phase gaz renvoient aux cas des purs vapogènes ou purs gazogènes. Mais lorsque la présence de vapeur a un effet sur l'évolution de la température, sans toutefois permettre un contrôle complet de la température avec le contrôle de la pression, il est plus difficile de trancher si cet effet fait de ce système un tempéré ou un non tempéré. Et la réponse dépend de la définition que l'on choisit pour ces termes, définition qui peut varier avec les auteurs.

Il nous a donc paru important de remonter à la définition d'un système hybride tempéré ou non tempéré telle qu'on peut la trouver dans la littérature, et de définir le sens dans lequel nous allons utiliser la notion de système hybride non tempéré.

III.A Système hybride tempéré ou non tempéré selon la littérature.

Pour **Fisher et al. (1992)**, dans un système hybride tempéré : durant le fonctionnement de l'événement, l'enthalpie de vaporisation est suffisante pour assurer un contrôle de la vitesse de montée en température (dT/dt). L'événement peut stabiliser la température ($dT/dt = 0$) par la pression ($dP/dt = 0$) à la pression d'ouverture. Par contre, dans un système hybride non tempéré : tout au long de l'évacuation, la somme des pressions de vapeur (des réactifs, solvants et des produits de la réaction) correspond à des chaleurs de vaporisation trop faibles pour permettre **un contrôle complet de la température** avec le contrôle de la pression (stabilisation de la température par la pression). Dans cette définition, une influence partielle de la vaporisation sur l'évolution de la température ne fait pas du système un système tempéré : c'est un système non tempéré.

Pour illustrer les comportements typiques de systèmes tempérés et non tempérés, **Ethells et al. (1998a)** proposent la Figure 16.

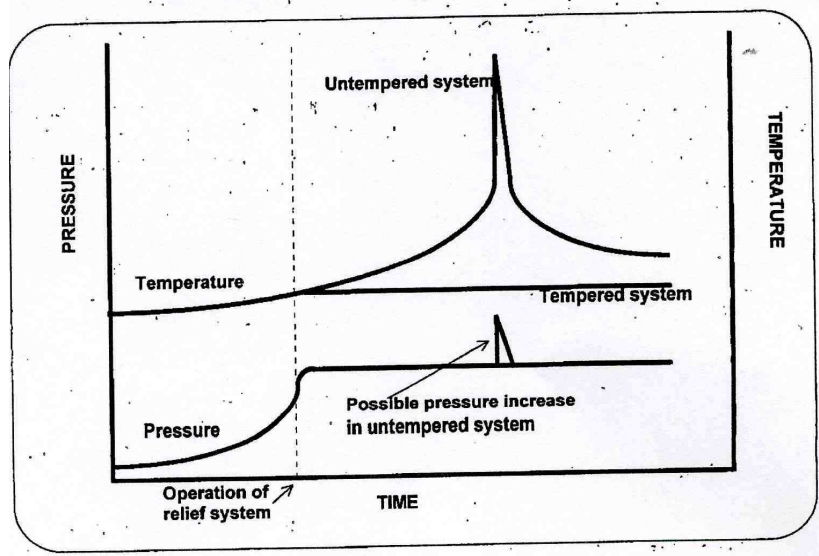


Figure 16 : Définition des systèmes tempérés et non tempérés au sens d'Ethells et al. (1998a)

Le système est dit tempéré si la perte d'enthalpie due à l'action de l'événement est suffisante pour maintenir la température et la pression approximativement constantes. Cette définition rejoint celle de **Fisher et al. 1992** : le système est non tempéré lorsque la vaporisation a une incidence mais que celle-ci reste insuffisante pour qu'il soit tempéré.

Leung est l'auteur de la méthode de référence de dimensionnement pour les systèmes hybrides tempérés (**Leung 1992**). Leung se base sur trois équations bilan : deux bilans matière et un bilan thermique :

$$\frac{dm}{dt} = -W \quad \frac{dm_g}{dt} = m \cdot \dot{m}_g - W x_{gi} \quad \frac{dT}{dt} = \frac{mq - W v_i \frac{h_{vl}}{v_{vl}}}{m \cdot C_p} \quad \text{Equation 62}$$

(1) (2) (3)

Leung précise qu'elle ne devrait être utilisée que si le système hybride présente un "tempering prolongé". Pour les systèmes hybrides non tempérés (à faible enthalpie de vaporisation), Leung conseille de conserver la démarche d'un pur gassy (**Leung 1995**). Cela laisse penser que pour un système non tempéré, il n'y a pas à prendre en compte un effet (même partiel) de la vaporisation sur l'évolution de la température (ce qui est sans doute synonyme de "système tempéré").

Leung a présenté un résumé des méthodes de dimensionnement des événements pour les systèmes hybrides non tempérés (**Leung 2003**). Dans cette présentation, il aborde les systèmes hybrides d'entrée comme des systèmes tempérés. Confirmant implicitement qu'il définit aussi un système (hybride) non tempéré comme un système pouvant subir une influence de la vaporisation sur l'évolution de la température, sans atteindre sa stabilisation.

Fauske (1985) affirmait que les conditions de système tempéré sont atteintes lorsque la température ne change plus dans le temps, ainsi qu'illustré sur la Figure 17 :

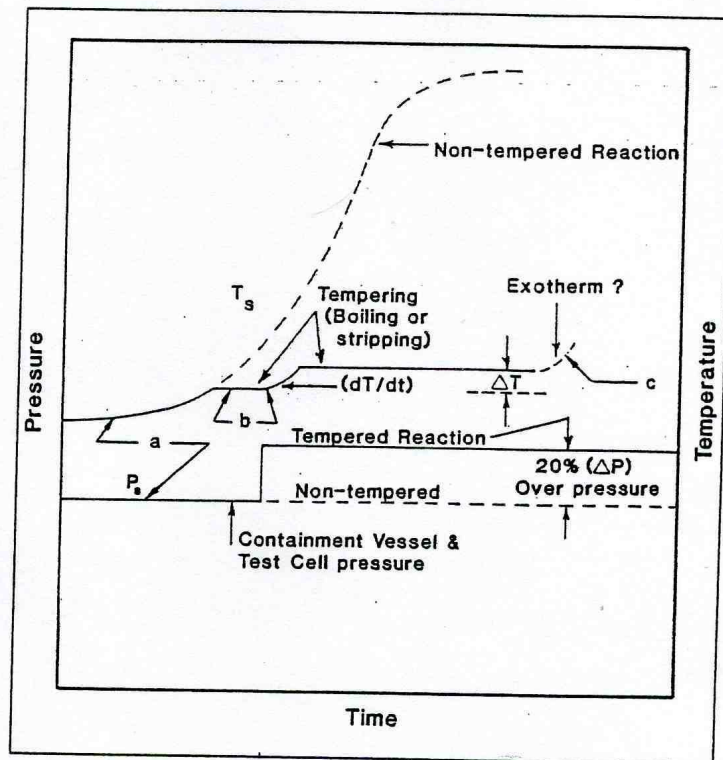


Figure 17 : Comportements des systèmes tempérés et non tempérés sous l'action d'un événement selon Fauske (1985).

Cette définition à laisse penser que pour Fauske aussi, un système est tempéré seulement s'il donne lieu à une stabilisation totale de la température durant le fonctionnement de l'événement (comme DIERS).

III.B Synthèse : notre définition d'un système hybride non tempéré.

Dans la littérature, les auteurs cités considèrent qu'un système hybride est tempéré si le fonctionnement de l'événement permet une stabilisation complète de la température : une influence partielle de la vaporisation sur la température n'en fait pas un système tempéré. C'est la définition que nous avons retenue pour l'étude qui va suivre.

Il faut cependant distinguer l'état de système tempéré (stabilisation totale de la température par la pression) à la notion de "tempering" qui est un effet partiel de la vaporisation sur la température. Pour ne pas introduire des ambiguïtés supplémentaires, nous parlerons généralement sensibilité à la vaporisation plutôt que de "tempering".

Conclusion de l'étude bibliographique : Rappel des problématiques et introduction des démarches globales.

Ce sont les systèmes non tempérés (hybrides et purs gassy) qui posent le plus de difficultés dans l'application des méthodologies DIERS : problème de surdimensionnement, faible quantité d'études expérimentales (qui est certainement une conséquence de la difficulté de contrôle de l'emballlement de ce genre de systèmes). Or des systèmes chimiques susceptibles de s'emballer et de donner lieu à un comportement de type non tempéré sont nombreux dans la réalité industrielle (exemple typique des solutions de peroxydes organiques dans des solvants organiques).

La maquette en similitude développée à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (EMSE) par **L. Véhot (2006)** a permis d'engager une étude poussée de l'emballlement d'un système non tempéré et de son comportement sous l'action d'un événement (emballage d'une solution d'**HPOC à 30 % en masse dans le butyrate sous l'effet d'un incendie**). Cette étude a également permis de mettre en lumière le caractère extrêmement surdimensionnant de la méthode DIERS lorsqu'on l'applique à des systèmes hybrides non tempérés.

D'autre part, la maquette en similitude 0,1 L a été développée pour devenir, à moyen terme, un outil de screening voire de dimensionnement des événements à part entière. Mais elle n'a été testée et validée qu'avec une seule solution dans le cas d'un seul scénario d'emballlement. Pour étendre sa validation, la maquette en similitude doit donc être testée et validée avec une plus large gamme de systèmes chimiques et de scénarios. **Un accent particulier est à mettre au niveau des déperditions thermiques supplémentaires** qui peuvent être introduites par la maquette, surtout dans le cas de scénarios adiabatiques.

De la même façon, les conclusions issues de l'étude de la décomposition de l'HPOC en simulation incendie quant au déroulement du blowdown des systèmes non tempérés et à l'ampleur du surdimensionnement des méthodes DIERS méritent d'être confortées par des confrontations nouvelles avec d'autres systèmes non tempérés. En effet, il n'est pas exclu que ces observations soient un cas particulier.

Pour atteindre ces différents objectifs et ainsi compléter la connaissance du blowdown des systèmes non tempérés, nous avons choisi de soumettre la maquette en similitude à d'autres systèmes

chimiques ainsi qu'à l'étude d'une décomposition adiabatique. Un autre objectif est d'étudier l'influence d'une présence de vapeur sur le déroulement du blowdown de systèmes non tempérés. Pour cela, notre approche consiste à rechercher au moins un système le plus proche possible d'un pur gassy, et d'autres systèmes qui le sont moins. Nous pourrons ainsi étudier les effets induits par la présence d'une quantité de vapeur de plus en plus importante sur le déroulement du blowdown des systèmes non tempérés. Cette étude n'est possible que si les limitations techniques du VSP2 et de la maquette elle-même sont repoussées. En effet, jusque-là, l'installation VSP présente une insuffisance au niveau de la régulation en pression (en pressurisation comme en détente), et L. Véchet a mis en évidence les problèmes de vieillissement des vannes de réglage fin situées sur la ligne d'évent de la maquette en similitude. La mesure en temps réel de la quantité de gaz évacuée à travers l'évent durant le blowdown permettra aussi de compléter la maquette et d'améliorer l'analyse du déroulement d'un blowdown.

La première partie de l'étude que nous allons mener consistera donc à modifier puis à compléter la maquette en similitude, pour élargir son domaine d'application. Puis nous sélectionnerons différents systèmes chimiques non tempérés pour étudier leur décomposition thermique et leur comportement sous l'action d'un événement de sécurité. Les résultats issus de cette étude expérimentale permettront finalement de compléter la description du comportement de systèmes non tempérés sous l'action d'un événement de sécurité et d'approfondir l'étude sur l'origine du caractère surdimensionnant des méthodes DIERS appliquées aux systèmes non tempérés.

PARTIE II : Etude Expérimentale.

L'étude expérimentale que nous avons menée a pour objectif de poursuivre:

- Le développement de la maquette en similitude 0,1 L ;
- La compréhension du déroulement du blowdown des systèmes hybrides non tempérés ;
- La compréhension de l'origine du surdimensionnement des méthodes DIERS appliquées aux systèmes non tempérés.

Dans cette partie, nous présenterons d'abord les différentes modifications apportées à la maquette initiale pour étendre son domaine d'application et améliorer l'analyse du blowdown. Puis nous présenterons les nouveaux systèmes chimiques (peroxydes et solvants) que nous avons sélectionnés et les différents tests expérimentaux que nous avons réalisés pour atteindre nos objectifs. Cette partie se terminera par une description générale du déroulement des différents essais et par quelques mises en garde sur l'usage de ces essais. L'analyse et l'interprétation de ces résultats se feront dans la partie *DISCUSSION*.

I Améliorations technologiques et compléments à la maquette en similitude.

Des améliorations ont été réalisées sur la maquette en similitude 0,1 L afin d'élargir son champ d'application. La première modification a pour objectif d'augmenter le débit d'injection d'azote dans l'enceinte VSP 2 (4 L). La deuxième quant à elle vise à augmenter la vitesse de détente dans cette même enceinte. Ces modifications ont pour objectif commun de permettre l'utilisation de la maquette en similitude 0,1 L, sans endommager la cellule de test, avec des systèmes réactifs plus violents et donnant lieu à des montées en pression et des détenteurs très rapides dans leurs emballages. D'autres modifications portant sur la ligne d'évent et le système de mesure aval ont également été réalisées. Elles ont pour objectif de permettre une meilleure analyse du blowdown.

I.A Augmentation de la vitesse de montée en pression dans l'enceinte VSP2 4 L

I.A.1 Objectif.

Lorsqu'on réalise un emballage de réaction avec l'appareillage VSP en cellule fermée ou en configuration blowdown ou en cellule fermée, la montée en pression dans la cellule de test est compensée par une injection d'azote dans l'enceinte 4 L afin d'éviter l'éclatement de la cellule. Dans la configuration initiale de l'appareillage VSP2, la vitesse de pressurisation de l'enceinte ne pouvait pas dépasser **5 bar/s** avec une pression à la sortie du détendeur réglée à **50 bar**. Lors des manipulations réalisées au laboratoire, la vitesse maximale de montée en pression dans la cellule de test qui a été observée jusque-là est d'environ **17 bar/s** (soit 1000 bar/min). Nous souhaitons donc augmenter la vitesse maximale de pressurisation de 5 à **17 bar/s** voire plus.

I.A.2 Principe des modifications réalisées et résultats expérimentaux.

I.A.2.a Les modifications réalisées.

Le système initial est constitué d'une bouteille d'azote à 200 bars (lorsqu'elle est pleine) à la sortie de laquelle est installé un détendeur. Un flexible relie la sortie du détendeur avec l'entrée d'azote du "Pressure Contrôl Box" (PCB), boîtier de contrôle de pression fourni par le constructeur du VSP2. C'est de ce boîtier que l'azote est envoyé vers l'enceinte 4L du VSP2. Pour augmenter le débit d'azote, nous avons d'abord porté la pression à la sortie du détendeur à 70 bar, ce qui est la limite pour les vannes situées sur et en aval de l'enceinte 4 L. Nous avons par ailleurs constaté que la pression à la sortie du détendeur chutait lorsque le débit devenait important. Cela signifie que le

détendeur était limitant. Aussi avons-nous placé une bouteille d'azote vide à la sortie du détendeur. Cette bouteille qui sert de tampon est emplie jusqu'à atteindre la pression de consigne du détendeur (70 bar). L'alimentation en azote de l'enceinte 4 L se fait essentiellement à partir de cette bouteille tampon et le détendeur fait l'appoint en azote dans cette dernière afin d'y maintenir une pression constante. Un clapet anti-retour placé juste en aval du détendeur protège ce dernier. En plus de la bouteille tampon, nous avons envisagé l'installation d'une ligne d'alimentation en azote ne passant pas par le PCB et dont l'ouverture/fermeture par vanne électropneumatique est contrôlée par le logiciel VSP (la ligne N2 Bis). Elle ne s'est toute fois pas avérée nécessaire pour les emballements que nous avons étudiés par la suite. La Figure 18 illustre la modification.

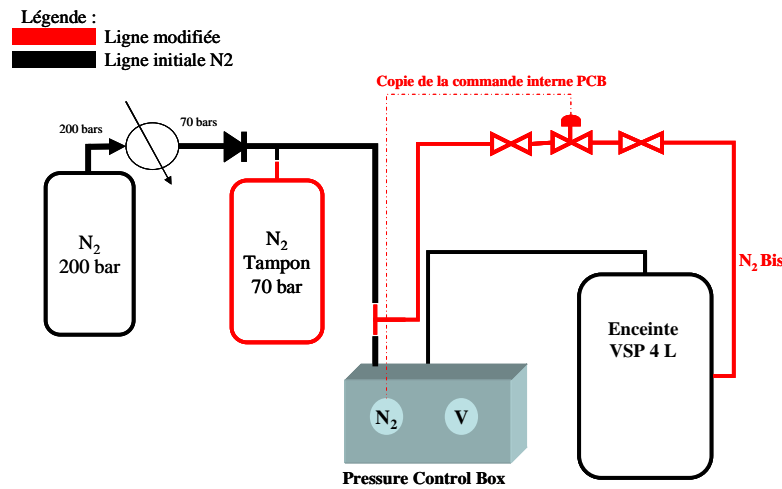


Figure 18 : Schéma de principe de l'installation d'un tampon de pression d'azote.

I.A.2.b Résultats expérimentaux.

Le tableau suivant donne une synthèse des vitesses de pressurisation de l'enceinte VSP2 atteintes pour les différentes configurations testées.

Pression de consigne du détendeur	Ligne N ₂ initiale	Ligne N2 Bis seule	Ligne N ₂ initiale + Ligne N2 Bis
50 barg	5,0 bar/s	+	+
70 barg	6,5 bar/s (Saturation du détendeur à 30 bar)	6,8 bar/s (Saturation du détendeur à 30 bar)	6,5 bar/s (Saturation du détendeur à 30 bar)
70 barg avec une bouteille tampon	16,0 bar/s	17,5 bar/s	26,3 bar/s
70 barg avec une bouteille tampon et la bouteille d'appoint fermée	15,0 bar/s	17,2 bar/s	24,6 bar/s

Tableau 1 : Synthèse des résultats des tests

Avec la bouteille tampon ajoutée à la ligne initiale seule, la vitesse maximale de montée en pression est trois fois plus élevée que celle du système initial (16 bar/sec). Cela confirme que c'était bien le détendeur qui limitait le débit dans la configuration initiale du système. Elle est très proche de la valeur cible (17 bar/s). D'autre part, la chute de pression en sortie du détendeur durant l'alimentation en azote n'est que de 3 bar environ. Nous pouvons donc considérer que la pression reste presque constante pendant cette opération. En fermant la bouteille d'appoint, la performance du système n'est que très légèrement diminuée. Lorsqu'on utilise les deux lignes d'alimentation en azote (« N2 » et « N2 BIS »), la vitesse de montée en pression atteinte est de **26 bar/s**. Cela montre que dans ce nouveau système, la ligne initialement prévue par le fabricant du VSP2 est limitante. Pour tenter de repousser un peu plus cette limite, nous avons remplacé les flexibles initiaux par des flexibles plus courts (2,4 m au lieu de 8,4 m) et de plus grand diamètre (3/8" au lieu de 1/4"). Le débit alors obtenu a permis une vitesse de pressurisation de **20 bar/s**, ce qui constitue une nette amélioration. C'est donc cette configuration qui sera utilisée lors des tests d'emballlement pour la montée en pression dans l'enceinte VSP. Au cas où cette configuration ne serait tout de même pas suffisante (pour des scénarios bien plus violents que ce que nous préconisons ici), nous proposons de doubler le dispositif que nous avons imaginé : une bouteille d'azote à 200 bar, deux tampons (un relié à la ligne N2 initiale, et l'autre à "N2 Bis").

Conclusions sur l'augmentation de la vitesse de pressurisation de l'enceinte VSP 4L.

L'installation finale qui sera utilisée pour la montée en pression est celle schématisée dans la figure suivante :

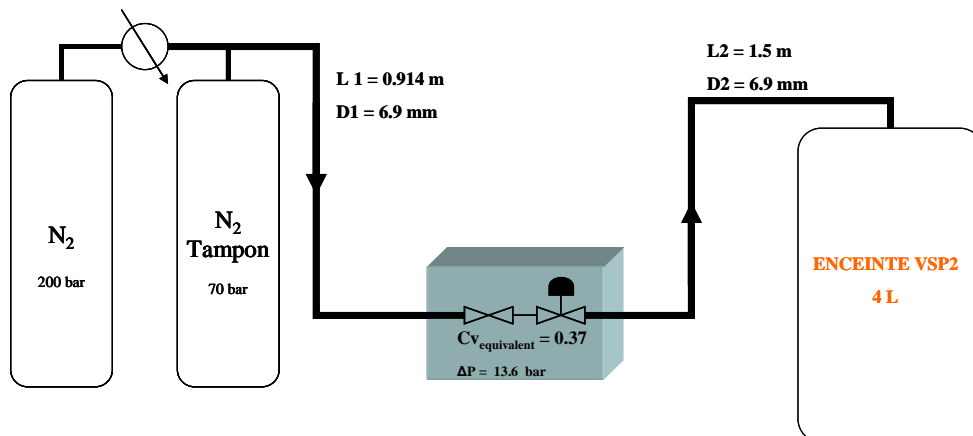


Figure 19: Schéma définitif du circuit d'alimentation d'azote

Grâce à cette installation, la vitesse de montée en pression est de l'ordre de 20 bar/s avec une pression amont de 70 bar dans la bouteille tampon. Cette vitesse peut être portée à 26 bar/s avec une

ligne d'alimentation ne passant pas par le PCB (la ligne N2 Bis). Nous avons également envisagé de doubler le dispositif si le besoin d'augmentation est très important.

I.B Augmentation de la vitesse de dépressurisation de l'enceinte VSP2-4L.

I.B.1 Objectifs.

Lors des tests d'emballlement en configuration maquette avec les systèmes non tempérés, la pression dans la cellule chute très rapidement après chaque pic de pression. Pour que la cellule ne soit pas écrasée à cause de la pression d'azote dans l'enceinte de confinement, il faut que cette dernière se vide aussi vite que la cellule réactive. Le système de régulation en pression du VSP assure aussi cette fonction. Mais, lorsque le diamètre de passage à travers la ligne de blowdown devient grand, le système initial n'arrive pas à suivre. Ceci a occasionné des écrasements de cellules réactives. Notre objectif est d'améliorer la performance de cette fonction.

I.B.2 Principe de la modification :

La solution que nous proposons pour cela est d'augmenter la capacité de vidange de l'enceinte 4L en mettant en place une deuxième ligne d'évacuation du gaz contenu dans l'enceinte 4L. Sur l'un des piquages libres (diamètre extérieur 1/4") de l'enceinte VSP2 4L, nous avons ajouté un tube flexible muni d'une vanne quart de tour à commande électropneumatique. Nous connectons cette vanne (« VENT BIS ») à la commande du circuit « VENT » du VSP2. Pour pouvoir limiter la vitesse de dépressurisation, une vanne pointeau peut être montée en aval de la vanne à commande électropneumatique. Le schéma de la modification est le suivant :

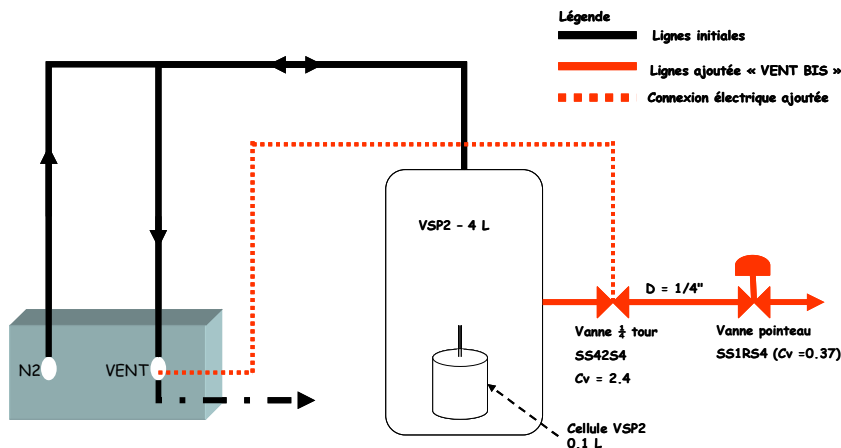


Figure 20: Schéma de la ligne « VENT BIS »

I.B.3 Evaluation de la modification.

Afin de caractériser l'évolution du système ainsi modifié, des tests de dépressurisation ont été réalisés avec la vanne pointeau SS1RS4 (référence Swagelok®) placée en aval de la vanne à commande électropneumatique. Les tests de dépressurisation ont été réalisés en vidant l'enceinte de 4L remplie d'azote à une pression initiale de 11 bar. La vanne de réglage manuelle du circuit « VENT » a été conservée ouverte à 100 %. Nous allons comparer les vitesses de dépressurisation offertes par la modification avec la vitesse de dépressurisation la plus importante que nous avons observée, lors des tests d'emballlement en configuration maquette, à l'époque de cette amélioration (nous l'appellerons test de référence) : emballlement de la solution de HPOC à 30 % en masse dans le butyrate, dans un scénario de simulation d'incendie avec une ligne d'évent de rapport $A/V = 1,55.10^{-3} \text{ m}^{-1}$.

I.B.3.a Mesure de la performance des modifications réalisées.

Dans la figure suivante, nous comparons les vitesses maximales de dépressurisation obtenues avec le système mis en place et celle obtenue lors de l'emballlement de référence.

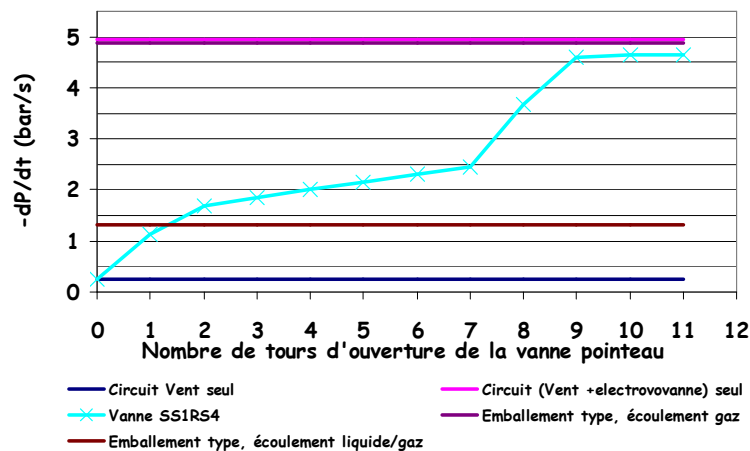


Figure 21 : Comparaison des vitesses de dépressurisation de l'enceinte VSP2 4 L à 11 bara

Le circuit d'évacuation initial offrait une dépressurisation d'environ 0,25 bar/s (à 11 bara). Cette valeur est très faible devant la vitesse de dépressurisation constatée lors du test de référence (≈ 5 bar/s à 25 bar en écoulement gaz). C'est d'ailleurs pour cette raison que nous avons initié cette amélioration.

Lorsqu'elle est totalement ouverte, la vanne SS1RS4 offre une vitesse de dépressurisation d'environ 4,6 bar/s (à 11 bar), ce qui est beaucoup plus rapide que le système initial. Cette valeur est légèrement inférieure à la vitesse obtenue avec la deuxième ligne d'évacuation sans vanne pointeau : (5 bar/s à 11 bar). Cette vitesse est égale à la vitesse maximale atteinte en écoulement

monophasique gaz lors de l'emballlement de référence : si à 25 bar nous avons une vitesse de dépressurisation de 5 bar/s, à 11 bar, elle serait de 2,2 bar/s. En écoulement diphasique liquide/gaz (à 15 bar), la vitesse de dépressurisation, de l'ordre de 1.3 bar/s, est largement inférieure à la capacité maximale de dépressurisation de l'enceinte VSP2 4 L offerte par cette modification. Cette solution est donc satisfaisante.

Si nous assimilons les lignes Vent^[3] à une tuyère idéale, le diamètre équivalent d'environ 3,5 mm (soit une aire équivalente de $9,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$). Une régulation efficace doit permettre une même vitesse de dépressurisation identique entre la cellule (1) et l'enceinte VPS 4 L (2). En considérant un écoulement critique dans les deux milieux, le rapport des aires de passage qui permet une détente identique entre les deux milieux est donné par :

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{V_1 P_2}{V_2 P_1} \sqrt{\frac{T_1 M_{w2}}{T_2 M_{w1}}}$$

En prenant : $P_1 = P_2$; $T_1 = 500 \text{ K}$, $T_2 = 300 \text{ K}$; $V_1 = 0,3 \times 0,11 \text{ L}$; $V_2 = 3,7 \text{ L}$; $M_{w1} = 16 \text{ g/mol}$ (méthane) ; $M_{w2} = 28 \text{ g/mol}$ (azote) ; nous avons $A_1/A_2 = 0,01523$. Avec $A_2 = 9,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$, $A_1 = 1,42 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$. La régulation de la détente ne demeure donc sûre que pour une ligne d'évent de diamètre de tuyère idéale d'environ 0,4 mm ($A/V = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$). Pour repousser encore cette limite, nous avons doublé le dispositif imaginé en installant une deuxième ligne d'évacuation en parallèle à la ligne «Vent bis » : la ligne «Vent ter ». Grâce à ce dispositif doublé, le diamètre équivalent du système de détente est passé à 4,5 mm et (soit une aire équivalente de $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$) le diamètre d'évent maximum utilisable en écoulement gaz est ainsi passé à 0,55 mm ($A/V = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$).

Il faut noter que pour réaliser ce calcul, nous avons pris l'hypothèse d'un écoulement purement gaz. Ceci n'est pas toujours le cas lors des blowdowns surtout lorsque l'évent est de grande taille. La limite déterminée dans ce calcul est donc largement repoussée lorsqu'on a un écoulement diphasique liquide/gaz. De plus, nous avons considéré que le volume à vider dans la cellule n'était égal qu'à une fraction de vide initiale de 30 %. D'une part, des essais peuvent avoir lieu avec des taux remplissages plus petits (donc des fractions initiales de vide plus élevées) et d'autre part, durant le blowdown, la cellule peut se vider au moins partiellement et donc augmenter sa fraction de vide. Les hypothèses considérées sont donc souvent largement majorantes.

^[3] D'après le modèle proposé par D. Testa (2005).

Conclusion sur l'amélioration de la détente de l'enceinte VSP 4L

Le schéma final de l'installation modifiée est représenté dans la Figure 22. Le système mis en place, lorsqu'il n'est constitué que d'une vanne à commande électropneumatique, permet d'améliorer considérablement la capacité de vidange de l'enceinte VSP2 4 L. En effet, nous avons pu multiplier par 20 la vitesse de vidange de cette enceinte. Lorsque nous réaliserons des expériences en simulation d'évent, c'est donc cette configuration que nous allons utiliser pour le circuit de vidange supplémentaire. En outre, la comparaison avec le test de référence nous montre que grâce à la modification, nous pouvons envisager des emballements avec des aires d'évents plus élevées.

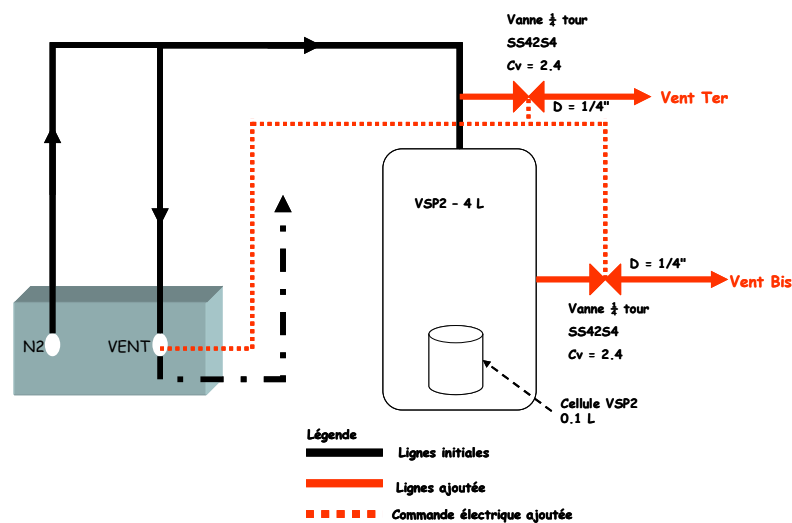


Figure 22 : Schéma du dispositif complet de régulation de la détente dans le VSP.

Conclusion générale sur les améliorations technologiques

L'objectif premier était d'améliorer le suivi de la pression entre l'enceinte VPS2-4L et la cellule 0,1 L pour des tests en cellule fermée ou en «blowdown». Le travail visait essentiellement à améliorer les vitesses maximales de pressurisation et de dépressurisation de l'enceinte VSP2-4L. Compte tenu des objectifs fixés en démarrant ces travaux, les différentes améliorations apportées à l'installation ont donné des résultats particulièrement satisfaisants, ainsi que l'illustre la figure suivante qui montre le fonctionnement de la régulation en pression avant et après les modifications.

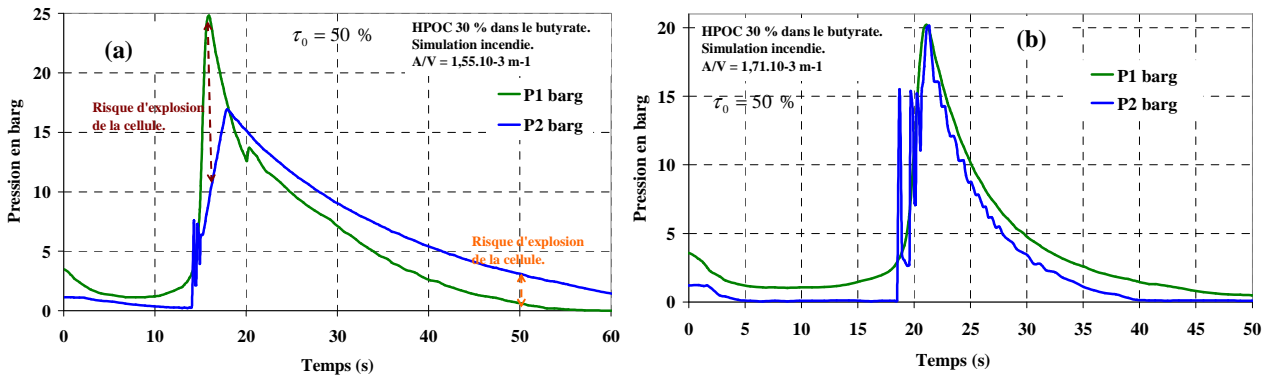


Figure 23: Emballement de réaction, simulation incendie en blowdown - régulation en pression avant (a) et après les améliorations techniques de l'installation.

Si pour la vidange nous pouvons être sûrs que l'amélioration sera suffisante tant que le diamètre de l'évent n'excèdera pas $0,55^{(4)}$ mm, il n'en est pas de même pour la pressurisation de l'enceinte VSP2-4L. En effet, la modification offre une vitesse maximale de montée en pression de 20 bar/s (éventuellement 26 bar/s si on utilise la ligne "N₂ Bis"). La réalisation d'un test donnant lieu à une pressurisation plus rapide dans la cellule nécessiterait donc des modifications supplémentaires. Quelques idées d'améliorations ont été énoncées à cet effet, mais aucune évaluation de leur performance n'a été réalisée dans cette étude. Toutefois, les différentes améliorations développées dans cette étude ont permis d'élargir de façon considérable le champ d'application de l'installation « en similitude – maquette 0.1 L ».

I.C Complément à la maquette en similitude : système de mesure du volume de gaz évacué à travers la ligne d'évent.

Introduction.

La maquette en similitude 0,1 L est munie d'un système de trempe (colonne d'eau) et de mesure instantanée du volume de liquide évacué à travers la ligne d'évent (somme du liquide non volatil et des vapeurs condensées). Nous envisageons de compléter ce dispositif par un système de mesure du volume de gaz incondensable (et non dissout dans l'eau de trempe) évacué à travers la ligne d'évent. Un tel système, couplé à la mesure du volume de liquide déjà installée, devrait permettre d'accéder à une meilleure connaissance du déroulement d'un « blowdown » : la quantité de gaz évacuée avant, pendant et après le deuxième pic de pression (lors de l'emballage de systèmes non tempérés). En outre, pouvoir mesurer de façon instantanée les débits de gaz et de liquide devrait nous permettre d'évaluer les fractions volumique (α_i) et massique (x_i) de gaz à la sortie de la cellule de réaction. Ouvrant ainsi la voie à une mesure simultanée de la fraction massique de gaz (x_i) et du

⁴ Dans le cas d'un écoulement monophasique gaz à l'évent.

débit massique traversant l'évent, et donc au test des modèles d'écoulements diphasiques liquide/gaz. Enfin, un tel outil nous permettrait d'apporter des informations utiles au dimensionnement d'installations aval, tels que les quenchs et catch-tanks utilisés dans le milieu industriel.

Le développement d'une méthode de mesure de débit de gaz applicable à notre système de dimensionnement d'événements doit satisfaire un certain nombre de critères :

- Pas de perturbations sur ce qui se passe dans la cellule de test.
- Souplesse, car les caractéristiques de l'écoulement traversant l'évent ne sont pas bien connues et peuvent changer rapidement dans un test.
- Simplicité et facilité de réalisation même pour du personnel non spécialisé, car la méthode choisie devrait être facilement transposable dans les laboratoires industriels où des calculs d'événements sont réalisés.
- Méthode peu coûteuse.

Aucune des méthodes commercialisées de mesure des débits de gaz ne nous a permis d'atteindre tous ces objectifs. Aussi avons-nous imaginé une méthode originale.

I.C.1 Développement d'une méthode pour la mesure du volume de gaz.

I.C.1.a Etude préliminaire : évaluation de la quantité maximale de gaz à mesurer.

Dans un test d'emballlement en cellule fermée réalisé avec du HPOC à 23 % en masse et un taux de remplissage de 50 % (soit 11,2 g de HPOC), D. TESTA (2005) indique avoir formé environ 2,4 g de gaz (pesée de la cellule réactive). Dans un test avec un taux de remplissage de 90 % avec HPOC à 30 % en masse (conditions majorantes), la masse de HPOC serait 26,3 g. Ce test produirait 5,5 g de gaz. Considérons que le gaz produit est du monoxyde de carbone (hypothèse non vérifiée), la réaction produirait alors environ 0,2 mol de CO. En considérant que la pression dans l'enceinte de mesure est voisine de la pression atmosphérique à température ambiante (300 K), **le volume qui doit être disponible pour le gaz est d'environ 5 L. La cloche utilisée a un volume de 13 L. Elle offre donc une grande marge.**

I.C.1.b Principe de l'installation : une cloche munie d'un capteur de pression.

Le gaz sortant du système de mesure du liquide est injecté en haut d'une cloche qui repose dans une cuve pleine d'eau (trop-plein, voir Figure 24). Il faut s'assurer que la cuve d'eau demeure toujours pleine. La partie vide de la cloche sera donc à une pression très légèrement inférieure à la pression atmosphérique (0 à -30 mbar). Un capteur de pression relative au sommet de la cloche permet de déterminer à la fois la pression régnant dans la phase gaz de la cloche et le niveau d'eau dans celle-ci. Cette méthode présente l'avantage d'éliminer totalement toute possibilité de surpression au niveau des installations aval. Son inconvénient est la gestion du trop plein d'eau dans la cuve, compte tenu de l'exiguïté du poste de travail et des risques de court circuit induits par la présence de nombreuses connexions électriques.

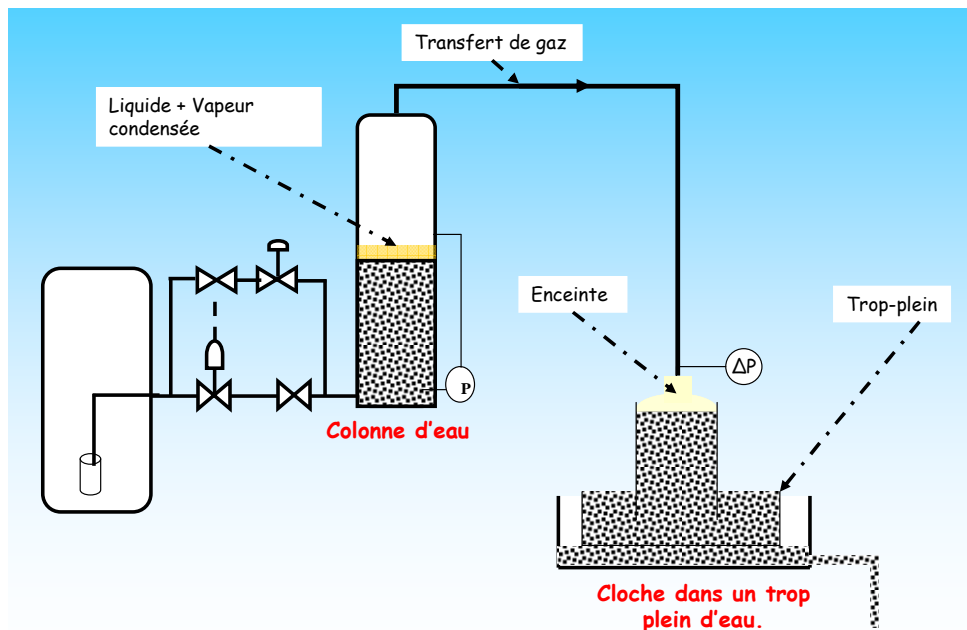


Figure 24 : Schéma de principe du système de mesure du volume de gaz évacué.

I.C.1.c Tests de caractérisation du système.

Pour caractériser le système, nous avons réalisé des essais sans la colonne d'eau intermédiaire : la cloche préalablement mise en dépression est connectée au VSP à travers une ligne d'évent. L'enceinte VSP est mise sous pression avec de l'azote avant de la vider dans la cloche. Puis nous comparons les évolutions constatées dans la cloche et dans l'enceinte VSP. Dans la suite, nous commentons les différents résultats obtenus avec ce système. Un élément important à observer est la sensibilité du système installé à une arrivée de gaz et l'inertie de sa réaction.

Réponse du système : la mesure de pression de gaz dans la cloche

N.B : Les mesures présentées ci-après ont été réalisées avec un capteur de pression différentielle (0-100 mbar) car au moment de la réalisation des tests, nous ne disposions pas encore du capteur de pression relative. Pour que cela puisse se faire avec la cloche en dépression, nous avons inversé les pôles du capteur de pression. C'est pour cette raison que la pression dans la cloche, qui est normalement négative par rapport à la pression atmosphérique, sera affichée positive dans ce paragraphe.

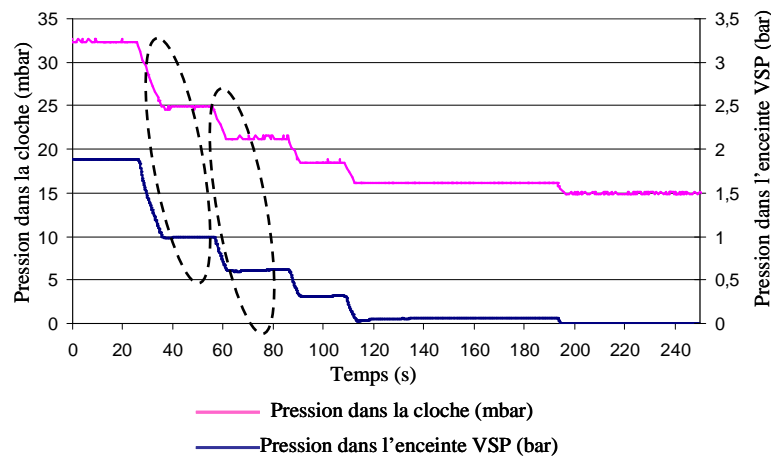


Figure 25 : Réponse du système de mesure du volume de gaz – $P_{\text{gaz}}(t)$.

La Figure 25 illustre la réaction du système de mesure du volume de gaz à une détente dans le VSP. Nous allons faire des zooms sur les deux premières baisses de pression. Dans ce qui suit, nous nommons "excitation" la sortie de gaz de l'enceinte VSP et "réponse" la mesure dans la cloche aval.

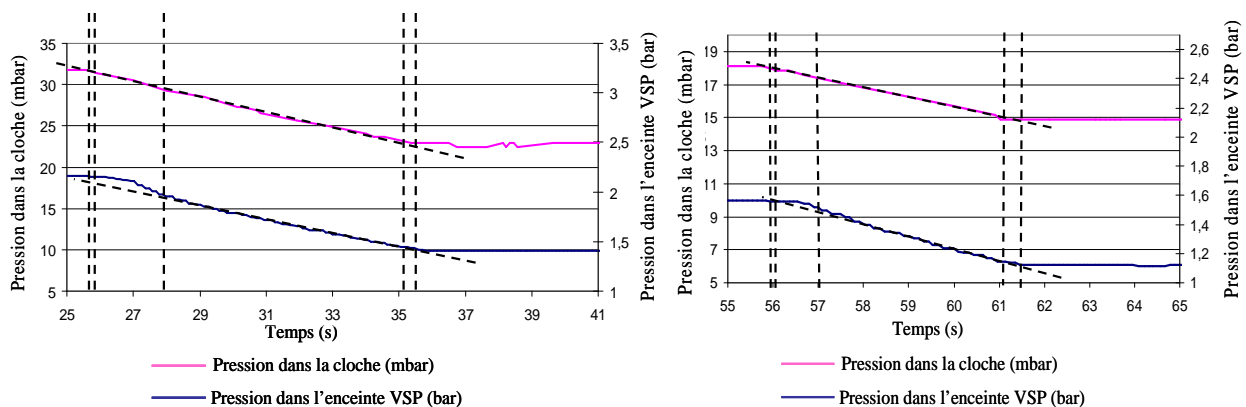


Figure 26 : Réponse du système de mesure du volume de gaz - Premier (gauche) et deuxième (droite) zoom sur $P_{\text{gaz}}(t)$.

Délai de réponse du système à l'excitation au départ : trop faible pour être mesuré (< 1 s).

Délai d'établissement du régime permanent au niveau de l'excitation : presque immédiat (très court).

Délai d'établissement du régime permanent au niveau de la réponse : 1 à 2 s.

Délai d'arrêt de la réponse après l'arrêt de l'excitation : presque inexistant.

Durée de l'excitation : 10 s et 5 s.

Durée de la réponse du système : 10 s et 5,6 s

L'observation de l'évolution du système nous indique que le système réagit très rapidement à une détente dans le VSP. Il ne présente quasiment pas d'inertie ($< 0,2$ s) lorsqu'on arrête l'excitation⁵. Cette propriété est très importante dans l'optique de la réalisation de mesures instantanées.

Réponse du système : la quantité de gaz mesurée

La Figure 27 compare les quantités de gaz évacué de l'enceinte VSP ($\Delta N_{\text{gaz VSP}}$) et celle que nous mesurons dans la cloche aval en tenant compte de la pression réelle dans cette dernière (Δn) ou en considérant une pression constante égale à la pression atmosphérique en aval ($\Delta n(P=\text{cste})$).

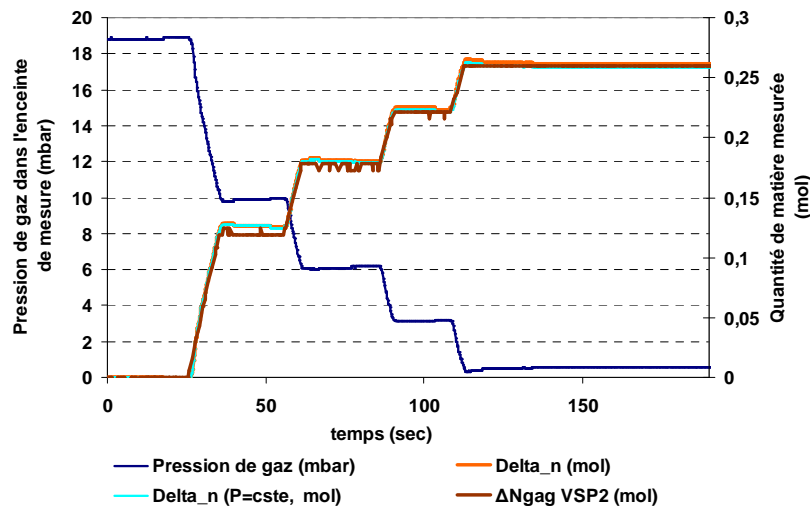


Figure 27: Réponse du système de mesure du volume de gaz – Quantité de gaz –

Les courbes calculées selon les deux méthodes ($P_{\text{gaz}} = \text{constante}$ et $P_{\text{gaz}} = \text{variable}$) sont presque identiques, même si celle calculée avec P_{gaz} variable affine la mesure lorsque le volume de gaz devient important dans la cloche (normal, c'est la pression réelle). Toutefois, l'écart entre les deux mesures demeure inférieur à 1,1 %. Il est donc possible d'estimer le nombre de moles en considérant une pression constante dans le volume de gaz. En effet, la pression ne varie que très peu : au maximum -30 mbar par rapport à la pression atmosphérique.

⁵ Comparativement à d'autres systèmes que nous avons testés.

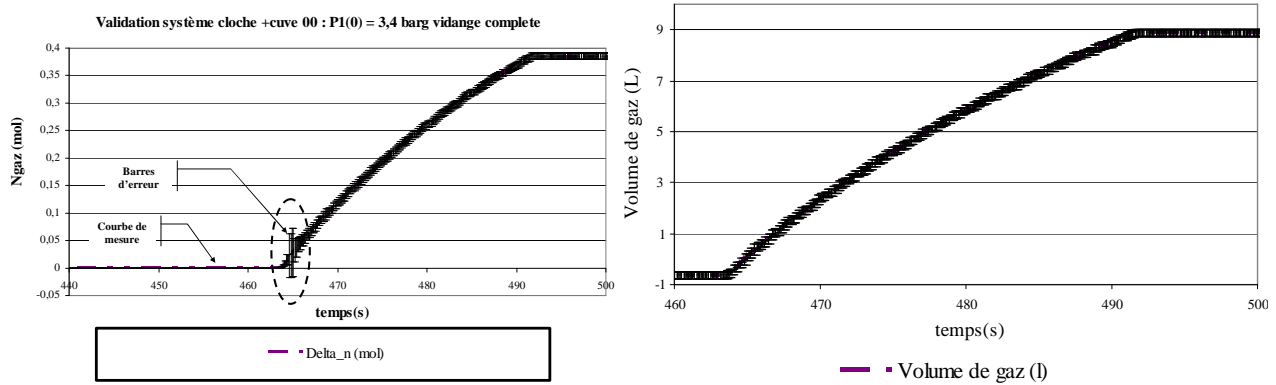


Figure 28: Incertitudes sur le calcul de la quantité de gaz dans la cloche

Nous avons estimé l'incertitude sur la quantité de gaz à environ 4 %. Elle vient essentiellement de la calibration de la cloche. De plus, cette erreur moyenne (4%) n'est valable que sur la partie cylindrique de la cloche. Lorsque la cloche est trop remplie (partie conique), l'incertitude est bien plus grande. C'est ce qui explique les barres d'erreur plus grandes (>10 %) qu'on observe sur la Figure 28 en début de mesure de la quantité de gaz.

Le système donne des mesures instantanées très satisfaisantes. Le volume de gaz offert est assez grand compte tenu des estimations initiales et l'incertitude de la mesure est raisonnable.

I.C.2 Utilisation du système de mesure du volume de gaz sur un emballement de réaction.

I.C.2.a Principe de l'essai et conditions expérimentales.

Conditions expérimentales :

- Emballément de réaction en simulation incendie, configuration blowdown.
- Milieu réactionnel : HPOC 30 % en masse dans du butyrate ; taux de remplissage de la cellule 50 %.
- Ouverture de la ligne d'évent de sécurité : $A/V=2,64.10^{-3} \text{ m}^{-1}$.
- Ouverture de la ligne de respiration : $A/V=0,22.10^{-3} \text{ m}^{-1}$.

L'essai d'emballément ainsi réalisé ne cherche pas à reproduire un scénario particulier, mais juste à tester le dispositif de mesure de gaz évacué sur un emballément de réaction.

I.C.2.b Résultats expérimentaux et commentaires.

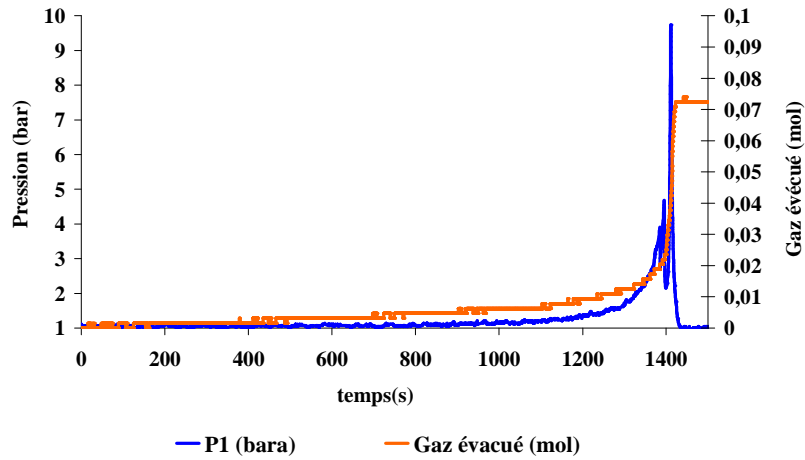


Figure 29 : Test d'emballement avec mesure de V_{gaz}

La Figure 29 montre qu'on mesure bien une quantité de gaz évacué à travers la respiration longtemps avant l'ouverture de la vanne de sécurité. Ce résultat, visible à l'œil nu lors du test grâce au bullage dans la colonne de verre, nous montre que le système mis en place est très sensible et permet de mesurer de très faibles quantités de gaz. Observons maintenant ce qui se passe pendant le "blowdown", entre les deux pics de pression.

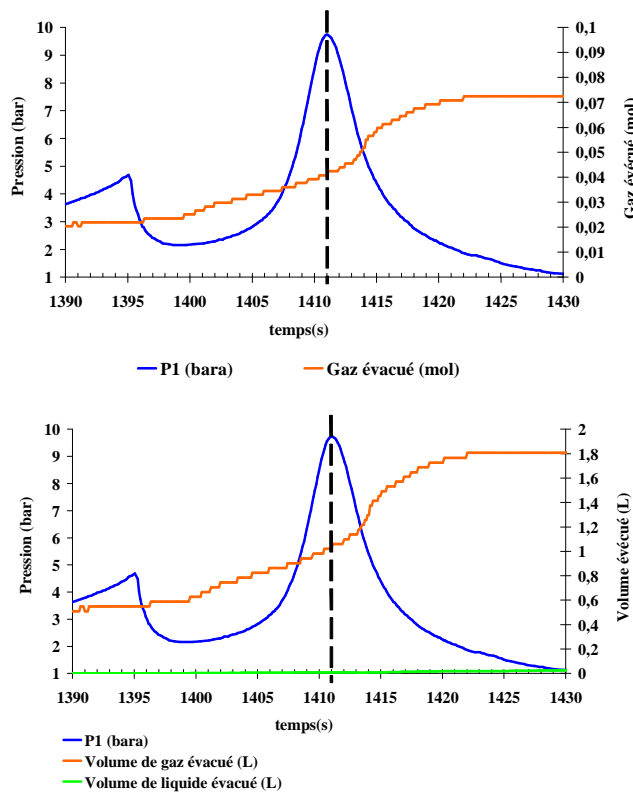


Figure 30 : Test d'emballement avec mesure de V_{gaz} – Zoom entre les deux pics de pression –

La Figure 30 montre qu'entre les deux pics de pression, il y a une augmentation de la pente de la courbe de quantité de gaz mesurée. Ce qui est plus remarquable, c'est la grande augmentation de cette pente après le deuxième pic de pression. Ceci nous indique déjà, sans avoir calculé le débit de gaz, que ce dernier est beaucoup plus important après le deuxième pic de pression. Ce phénomène est analogue à ce qui a déjà été observé sur la mesure de masse évacuée. Ces observations devront être insérées dans un ensemble plus large et plus approfondi. Pour l'instant, ce qui est important pour nous est d'avoir vérifié que le système mis en place permet une mesure tout à fait adaptée et en temps réel du volume évacué pendant un "blowdown".

Conclusion sur la méthode développée : limites et améliorations possibles.

La méthode développée pour mesurer le volume de gaz nous donne des résultats satisfaisants, avec une bonne sensibilité du système aux faibles variations de la quantité de gaz entrant dans la cloche et une inertie quasiment nulle. Nous sommes maintenant capables de mesurer instantanément le volume de liquide et le volume de gaz évacués à travers la ligne d'évent durant un blowdown.

I.D Modification de la ligne d'évent.

I.D.1 Contexte.

Sur la maquette en similitude initiale (Véhot et al. 2008), la taille de l'évent et celle de la respiration étaient simulées par des vannes à pointeau, ainsi qu'illustré dans la photo de la Figure 31 (a).

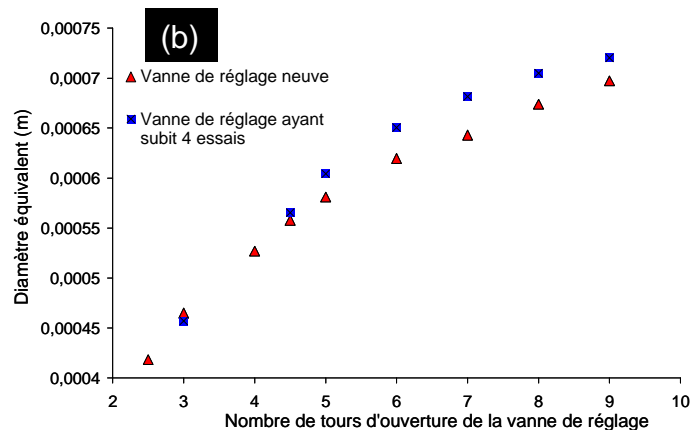
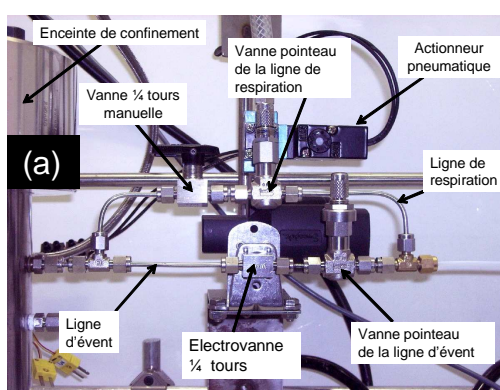


Figure 31 : La ligne d'évent et la ligne de respiration de la maquette initiale (a) et l'effet du vieillissement des vannes à pointeau (b).

Mais ces organes posent deux principaux problèmes. D'abord la géométrie complexe de l'intérieur d'une vanne à pointeau fait qu'il est délicat de la considérer comme équivalente à celle d'une

tuyère. De plus, sous l'effet de la température très élevée du mélange traversant l'évent (jusqu'à 300 °C), les joints de ces vannes finissent par se détériorer. Ce vieillissement fait qu'entre deux essais, la même ouverture d'une vanne peut donner un écoulement (et donc une aire équivalente) variable (Figure 31 (b)). Il rend aussi difficile la maîtrise de la taille de la respiration et donc de la température d'ouverture de l'évent. D'autre part, la perte d'étanchéité de ces vannes donne lieu à des remplacements réguliers (environ tous les 4 essais). Ceci augmente les coûts d'utilisation de la maquette.

I.D.2 Améliorations réalisées.

I.D.2.a Principe des modifications.

Afin de repousser les limites évoquées précédemment, nous avons remplacé les vannes de fin réglage de la ligne d'évent par des orifices calibrés. Ces organes, disponibles en configuration standard chez les fournisseurs habituels (type Swagelok®) sont moins assujettis au vieillissement et peuvent être mieux assimilés à des tuyères idéales que des vannes. Ils garantissent aussi une meilleure reproductibilité car leur taille ne dépend pas d'un réglage manuel. Mais il ne nous a pas été donné de nous procurer des orifices suffisamment petits pour simuler la taille de la respiration (0,12 à 0,13 mm), le plus petit orifice calibré que nous avons pu obtenir étant de diamètre 0,25 mm (0,01"). Nous avons donc dû conserver la solution des vannes. Mais nous avons opté pour des vannes de fin réglage de Cv plus faible que précédemment ($\leq 0,004$), munies d'une poignée à vernier pour des réglages plus précis de l'ouverture de la vanne (référence Swagelok : SS 2 VH).

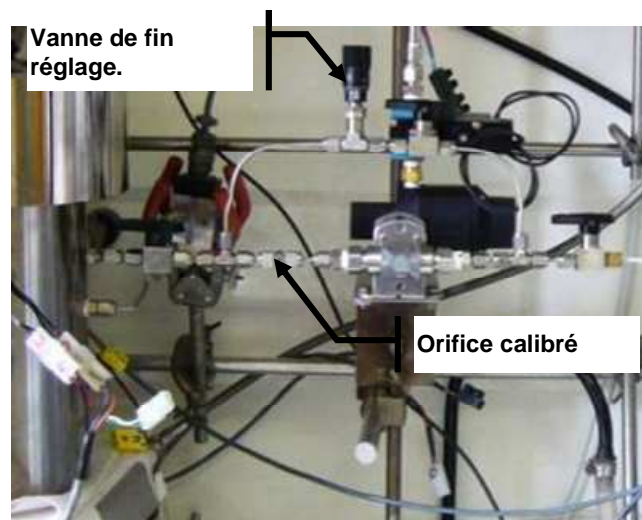


Figure 32 : Image de la ligne d'évent modifiée.

I.D.2.b Résultats des modifications.

La Figure 33 montre une comparaison entre les débits de gaz à travers la ligne d'évent munie d'orifices calibrés et ceux calculés avec un modèle de tuyère idéale ($CD = 1$).

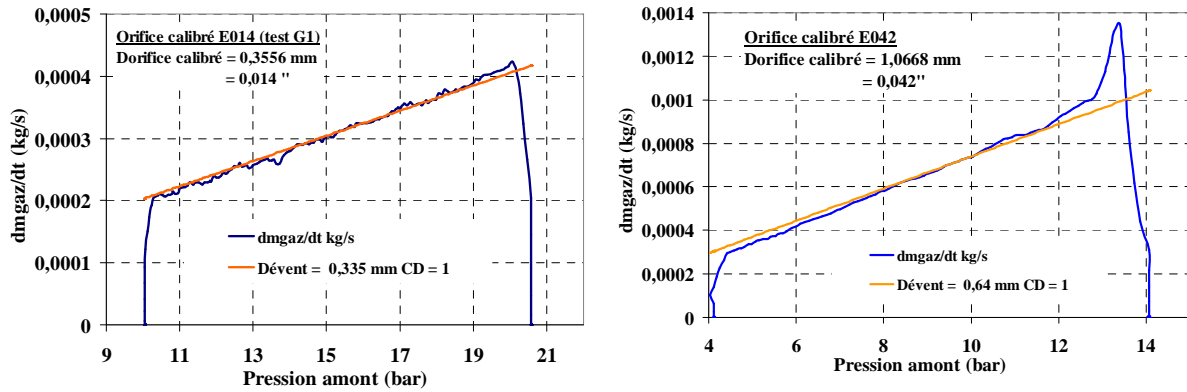


Figure 33 : Ligne d'évent modifiée - Comparaison débit réel vs modèle de tuyère idéale.

Les résultats des calibrations montrent que si le diamètre de l'orifice calibré est suffisamment petit devant celui des tubes de la ligne d'évent (1,7 mm), le diamètre de la tuyère équivalente est très proche du diamètre annoncé de l'orifice calibré. Dans ce cas, le choix des orifices calibrés s'avère pertinent pour une assimilation à des tuyères idéales. Mais lorsque le diamètre de l'orifice calibré devient notable devant celui de la ligne d'évent (environ 1,07 mm dans l'exemple présenté Figure 33), le diamètre de la tuyère idéale équivalente est inférieur à celui de l'orifice calibré. Ceci est la conséquence du fait que plus le diamètre de l'orifice est important, plus la perte de charge est distribuée sur toute la ligne. L'opération de calibration est alors très importante, car elle seule permet de donner le vrai diamètre de tuyère équivalente.

Orifice	Dréférence (mm)	Dtuyère équivalente (mm)
E014	0,356	0,337
		0,342
		0,335
		0,336
E022	0,5588	0,466
		0,475
		0,462
E030	0,762	0,599
		0,609
		0,598
		0,581
		0,599

Tableau 2: Evolution de quelques orifices calibrés

Pour suivre l'évolution de ces orifices, nous avons rassemblé les diamètres de tuyères idéales qu'ils ont donné durant une campagne d'essais qui a duré environ une année. Il ressort du Tableau 2 que le diamètre de tuyère n'a pas varié durant toute la campagne considérée. Les faibles variations qu'on peut tout de même observer, pour les orifices de grand diamètre, sont dues au fait que la longueur de la ligne d'évent a pu varier entre les différents essais. En effet, lorsque des fuites apparaissent sur la ligne d'évent, des morceaux de tube peuvent être remplacés et la longueur totale de la ligne peut alors être modifiée. De plus, le diamètre équivalent est établi au jugé de l'opérateur lors de l'agissement entre les courbes de débits expérimentale et théorique. Cela induit une incertitude.

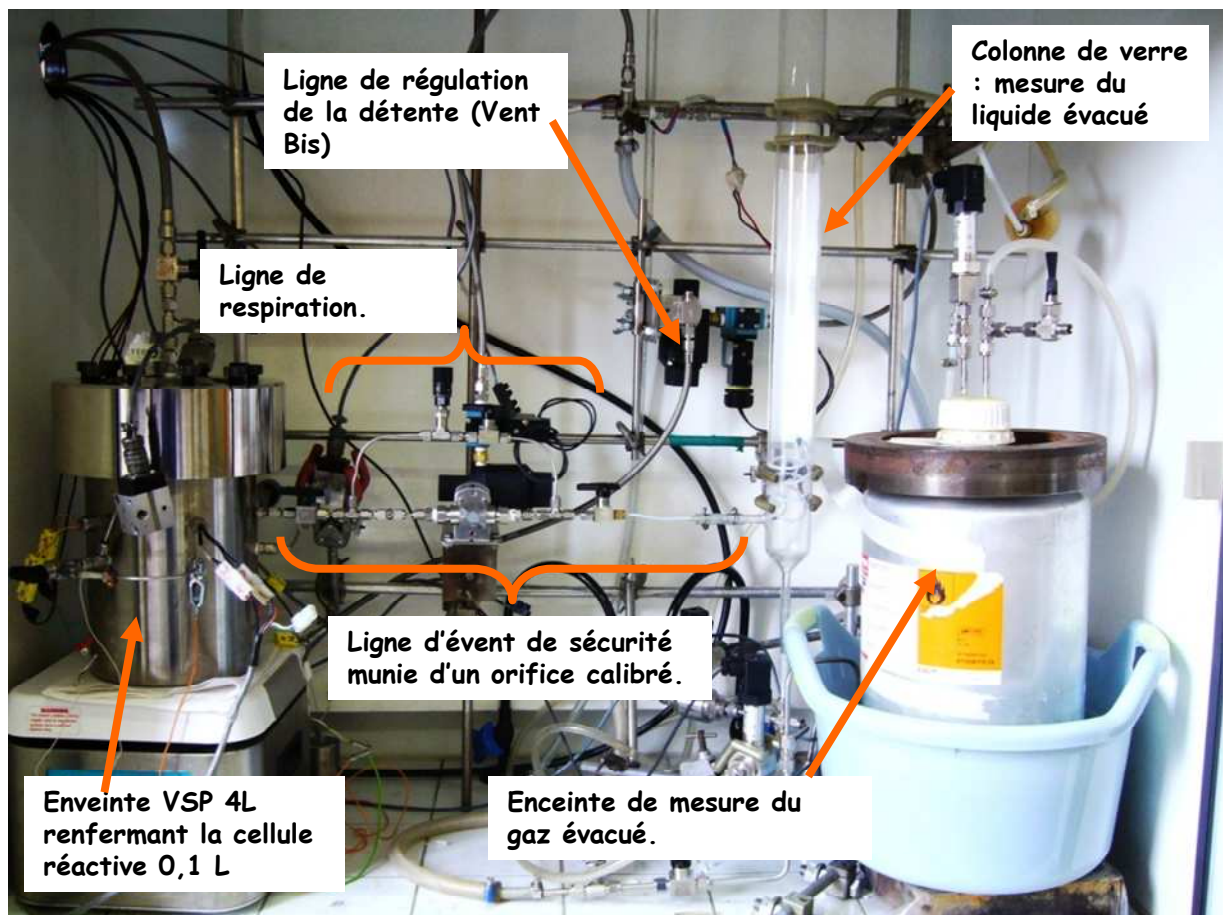


Figure 34 : Image de la maquette en similitude modifiée et complétée.

II Etude de la décomposition thermique de 2 peroxydes organiques : le tBPEH et le peroxyde de dicumyl.

La réalisation d'essais avec de nouveaux systèmes chimiques a pour objectif :

- Permettre une étude des fuites thermiques et de leur influence sur les résultats de la maquette en similitude pour en étendre la validation.
- Etendre l'analyse du déroulement du blowdown à de nouveaux systèmes non tempérés plus ou moins hybrides.
- Mieux comprendre le caractère surdimensionnant de la méthode DIERS pour le dimensionnement des événements dans le cas de systèmes non tempérés.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons recherché un système purement gassy (ou le plus proche possible) qui servirait de référence et des systèmes plus hybrides pour étudier l'influence de la vapeur. Un peroxyde purement gassy peut facilement être rendu hybride en le diluant dans un solvant à forte pression de vapeur. Ce qui nous a semblé bien moins évident en initiant ce travail, est plutôt la possibilité de trouver un système chimique qui soit réellement pur gassy.

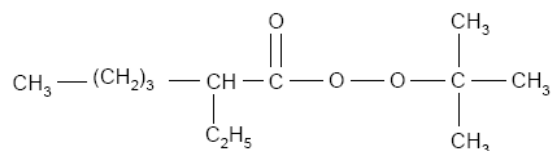
II.A Sélection des peroxydes et des solvants.

II.A.1 Sélection et présentation des peroxydes.

Après une prospection bibliographique, les deux peroxydes suivants ont été sélectionnés pour être étudiés : le tBPEH (ter-butylperoxy2ethyl hexanoate) et le peroxyde de dicumyl (DP ou DCP). D'autres systèmes chimiques ont également attiré notre attention. Ce sont les solutions de diacides organiques en présence d'acide nitrique ; le percarbonate de sodium (Gustin, 2006) ; le tributyl phosphate en présence d'acide nitrique (Fauske 2006) ; le di(3,5,5) - trimethyl hexanoyl peroxyde ou trigonox 36 chez Akzo Nobel (De Groot 1981) ; le t-butyl peroxy 3-5-5 trimethyl hexanoate ou trigonox 42 (Wilday 1997). Mais face à leur extrême violence ou aux difficultés de s'en procurer, nous y avons renoncé.

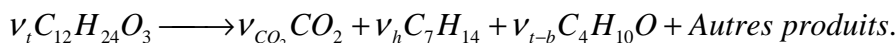
II.A.1.a Le tBPEH :

Le tBPEH est employé comme initiateur de polymérisation (éthylène, styrène, acrylonitrile, acrylates, méthacrylates).



Akzo Nobel nous a fourni une solution liquide concentrée à 97 % (Trigonox T21 S n° CAS : 003006-82-4) de ce peroxy-ester. A cette concentration, le tBPEH a une **SADT⁶ de 45°C** (en comparaison, **HPOC a une SADT⁶ de 75 °C**) et peut avoir une décomposition très violente. Pour l'étudier dans notre installation, il nous faut procéder à une dilution. La sélection d'un solvant adéquat sera discutée dans la suite. A 20 °C, le tBPEH a une masse volumique de 900 kg/m³ (voir les fiches du produit en annexe pour les autres caractéristiques données par le fabricant).

En se décomposant, le tBPEH produit du dioxyde de carbone (CO₂), du monoxyde de carbone (CO), de l'acétone, de l'acide 2-ethylhexanoïque, du ter-butanol, de l'heptane, du méthane (d'après la Fiche de Données Sécurité FDS). Certains de ces produits de décomposition sont vaporisables et d'autres des gaz incondensables. Le tBPEH peut donc présenter les mêmes comportements que ceux observés avec l'hydro peroxyde de cumène (HPOC). D'après Libroich et al. (2007), la décomposition du tBPEH produit essentiellement du dioxyde de carbone, du tert-butanol et de l'heptene selon l'équation bilan :



Parmi les autres produits de décomposition (qui sont minoritaires), figurent le méthane, l'acétone et l'heptane (la liste n'est pas exhaustive). Ce mécanisme est analogue à celui proposé par **T. Snee et al. (2006)** pour la décomposition du tBPEH : la décomposition thermique du tBPEH produit CO₂ ; du ter-butanol (C₄H₉OH) ; du 3-heptene (C₇H₁₄) de l'heptane et d'autres alcanes et alcènes.

Hare et Admas (2001) indiquent que le CO₂ est le principal gaz issu de la décomposition de tBPEH. De plus, **J.C Etchells et al (Relief System Sizing for Exothermic Runaway: The UK HSE Strategy)** annoncent qu'une mole de tBPEH produit en se décomposant une mole de gaz (CO₂). Ce résultat a été obtenu grâce à un système de mesure du gaz produit par la décomposition situé en aval d'un réacteur pilote de 1,5 L.

⁶ Les SADT indiquée ici sont celles retrouvées dans les fiches de données sécurité des produits. Elles correspondent donc au volume de conditionnement des commerçants.

Nous avons procédé à une analyse⁷ de la phase gaz issue de la décomposition adiabatique d'une solution de tBPEH à 25 % dans le xylène (en cellule fermée avec $T_0 = 80\text{ °C}$). Le résultat indique que cette phase est composée de CO_2 à 73 % et de méthane (CH_4) à 20 % (les pourcentages sont en volume). On y retrouve également des traces d'éthane.

Soit une réaction de décomposition $A \rightarrow \text{produits}$. Dans un mécanisme de type Arrhenius, la vitesse de réaction est une fonction exponentielle de la température et une fonction puissance de la concentration des réactifs uniquement selon la relation :

$$r = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot C_A^n$$

Avec E_a l'énergie d'activation, k_0 le facteur pré exponentiel, C_A la concentration du réactif A et n l'ordre de la réaction par rapport au réactif A.

Librovich et al. (2007) ont modélisé la réaction de décomposition de tBPEH suivant un mécanisme de type Arrhenius du premier ordre. Ils annoncent que le modèle développé colle bien avec les expériences avec un facteur pré exponentiel de $4,300 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, une énergie d'activation $E_a = 1,227 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$ et une enthalpie de réaction (ΔH_r) de $1,904 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$. Ce modèle a été comparé à des essais de décomposition du peroxyde en solution dans le Shellsol T (un mélange de d'hydrocarbures aliphatiques) réalisés dans un calorimètre PHI-TEC. Ils indiquent également que le dioxyde de carbone produit par la décomposition est très soluble dans le solvant Shellsol T. Le CO_2 pourrait donc aussi être très soluble dans les solvants organiques que nous allons utiliser durant nos essais.

D'après la *Fiche de Donnée Produit* AKZO NOBEL pour tBPEH (*Product Data Sheet PDS*), le temps de demie vie du tBPEH est de 0,1 heure à 113 °C , 1 h à 91 °C et de 10 h à 72 °C . Le temps de demie vie ($t_{1/2}$) est déterminé à partir de k_d qui lui-même dépend de l'énergie d'activation selon

la relation : $k_d = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ et $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_d}$. Avec $E_a = 124,90 \text{ kJ/mol}$ et $A = 1,54 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Il est

ainsi possible de calculer le temps de demi-vie pour toutes les températures.

Etchells et al. (1998b) ont développé un réacteur pilote de volume 1,5 L muni d'une ligne d'évent dans lequel ils ont réalisé des essais de décomposition du tBPEH. Pour avoir un comportement le plus proche possible du pur gassy, ils ont dilué le peroxyde dans un solvant organique ayant une

⁷ Chromatographie en phase gaz couplée à une spectrométrie de masse, réalisée à l'Ecole des Mines de Saint-Étienne.

température d'ébullition très élevée. L'évolution temporelle de la température et de la pression qu'ils ont ainsi obtenue est illustrée Figure 35 (les auteurs ne donnent aucune indication sur : le titre massique en peroxyde, le taux de remplissage, la taille de l'évent et le scénario de décomposition).

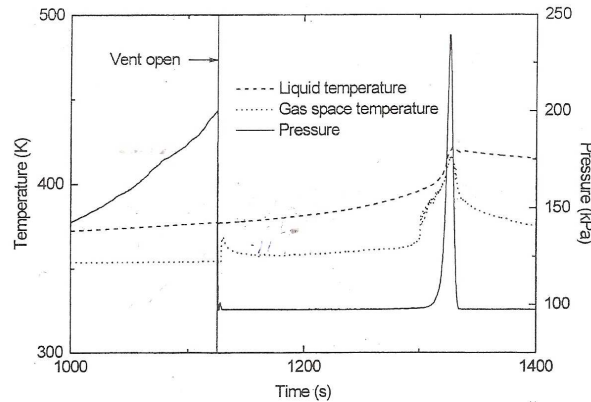


Figure 35 : Emballement du tBPEH dans une réacteur pilote muni d'un évent - évolution de la température et de la pression en fonction du temps (Etechells).

La Figure 35 montre que bien que la décomposition de tBPEH peut avoir un comportement proche du pur gassy : à l'ouverture de l'évent, la pression chute rapidement jusqu'à la pression atmosphérique, alors que la température continue d'augmenter quasiment sans aucune perturbation. Puis lorsque la vitesse de réaction devient grande (à température élevée), la pression dans le réacteur remonte pour atteindre le second pic de pression typique des systèmes non tempérés.

Hare et Adams (2001) ont également présenté plusieurs essais d'emballement de tBPEH réalisés dans différentes conditions avec des réacteurs pilotes munis de systèmes d'évents :

- Décomposition d'une solution de tBPEH 20 % en masse dans un solvant (iso paraffine) en présence d'un catalyseur au cobalt à des taux variables. Le réacteur pilote a un volume de 340 L, la taille de l'évent est fixe et le volume du réactif introduit est variable (100, 150, 200 et 250 L). Ils peuvent ainsi tracer des courbes $P_{\max}(A/m_0)$.
- Des essais de décomposition de tBPEH à 25 et 30 % en masse dans l'iso-dodécane, avec des réacteurs de 8,3 et 10,2 L pleins à 90 % de leur volume. Ces essais ont été réalisés dans les installations du fabricant Akzo Nobel (Shuurman et Wakker).

Les résultats obtenus sont représentés Figure 36. Notons que ces essais pilotes sont généralement réalisés avec des solutions de tBPEH entre 20 et 30 % en masse. Dans notre étude expérimentale, nous allons rester dans cet intervalle. La Figure 36 présente des calculs théoriques d'évents appliqués aux solutions. Nous reviendrons plus tard sur l'analyse de ces résultats.

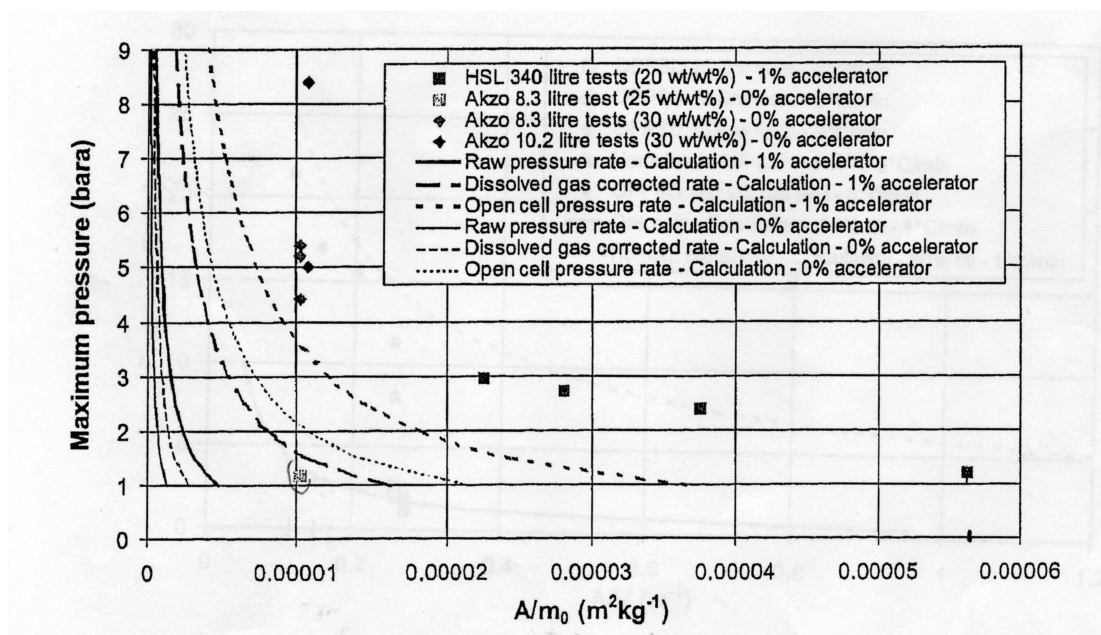
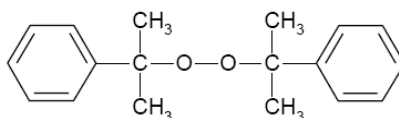


Figure 36 : Tests de décomposition de tBPEH dans différents réacteurs pilotes munis d'évents – quelques résultats repris par Hare et al. (2001).

II.A.1.b Le peroxyde de dicumyl.



Ce peroxyde organique dont la SADT est de l'ordre de **75 °C** (comparable à HPOC) quand il est pur, appartient à la famille des peroxydes de di alkyl qui sont parmi les plus stables des peroxydes organiques (**H.Y Hou et al., 2006**). Le DCP peut être utilisé comme initiateur de polymérisation ou comme adjuvant dans les résines pour améliorer leurs propriétés physiques notamment pour les matériaux d'architecture ou l'isolation thermique (**K.W Wu et al, 2006**). Il est produit à partir du cumène suivant trois étapes :

- Oxydation du cumène pour produire l'hydro peroxyde de cumène (HPOC)
- En présence de sulfure de sodium, HPOC produit des alcools de dicumyl (CA)
- Le mélange de HPOC et de CA donne du DCP par une réaction de déshydratation.

De nombreux incidents impliquant du DCP ont été déclarés aux Etats-unis (**Poteet III et al. 2002**) au Japon et à Taiwan (**K.W Wu et al. 2006, S-H wu et al. 2008**). Nous avons pu nous procurer des cristaux de peroxyde de dicumyl pur (Sigma Aldrich n° CAS 000080-43-3) de masse volumique 1100 kg/m^3 et de point de fusion $39,5 \text{ °C}$ (d'autres caractéristiques du peroxyde sont dans les fiches produit en annexe). D'après la FDS Akzo Nobel, la décomposition de ce peroxyde produit entre autres de l'acétone, du méthane (gaz incondensable) et de l'isopropanol. **Marco et al. (1997)** ont

présenté une étude de détection rapide des emballements de réactions produisant des gaz. Pour cette étude, ils ont pu déterminer, à partir d'une spectrométrie de masse, que la phase gaz issue de la décomposition de DCP est constituée essentiellement de méthane. Dans notre laboratoire, nous avons également pu faire une analyse⁷ de la phase gaz issue d'une décomposition adiabatique d'une solution de peroxyde de dicumyl à 40 % en masse dans le xylène (test en cellule fermée avec $T_0 = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$). Le résultat montre que cette phase est composée de méthane (CH_4) à 98 % (en volume). Ces deux résultats sont concordants. D'après K.W Wu et al. (2006), la décomposition du DCP produit aussi du CO, du CO_2 , des alcools de cumyl ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), du phénol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) et de l'acétophénone ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$).

De nombreux auteurs ont présenté des modèles cinétiques simplifiés pour la décomposition thermique de DCP (**K.W Wu et al. 2006**, **E. Marco et al. 2000**). Il en ressort généralement qu'un modèle de type Arrhenius du premier ordre par rapport à la concentration de DCP décrit bien la cinétique de décomposition thermique du DCP. **Marco et al. (2000)** ont également présenté une étude de la cinétique de décomposition de solutions de DCP à 40 % dans l'éthyl benzène dans des conditions isothermes. A partir de ces essais, ils ont pu déterminer que la décomposition de DCP se déroule avec $\Delta H_r = 290,785\text{ kJ/mol}$ (1077 J/g) et une énergie d'activation de $147,429\text{ kJ/mol}$. Les analyses de Wu et al. (2006) par DSC de cristaux de DCP à 99 % donnent une énergie de décomposition $\Delta H_r = 740\text{ à }750\text{ J/g}$ (soit $199,8\text{ à }202,5\text{ KJ/mol}$; pour HPOC ils trouvent $\Delta H_r = 1200\text{ J/g}$ soit $182,6\text{ kJ/mol}$), avec une énergie d'activation de $125,39\text{ KJ/mol}$. **Li et Koseki (2004)** ont réalisé des essais en calorimètre C80 (cristaux de DCP de pureté 99,9 %) qui leur ont permis de déterminer l'énergie d'activation de la décomposition du DCP ($E_a = 143,2\text{ kJ/mol}$) et sa chaleur de réaction lors de sa décomposition ($\Delta H_r = 832,7\text{ J/g}$ soit $224,8\text{ kJ/mol}$). En comparaison, par le même moyen, la chaleur de réaction qu'ils ont déterminée pour HPOC est de $1597,4\text{ J/g}$ ($243,1\text{ kJ/mol}$). Il est généralement considéré (**K.W Wu et al. 2006**) qu'une réaction exothermique est dangereuse dès que sa chaleur de réaction est supérieure à 250 J/g . Quelle que soit la valeur de ΔH_r prise, la décomposition du DCP est donc dangereuse.

Poteet III et Banks (2002) ont présenté des essais de décomposition thermique du DCP pur dans un réacteur de 10 L analogue au réacteur ONU et muni d'un système d'évent. Avec une rampe de température de $6\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, les résultats obtenus avec ce réacteur sont regroupés dans le Tableau 3.

Ces résultats ont été repris par Fauske (2000), Friedel (2000) et Hare (2001). Si les pressions maximales atteintes lors de ces essais sont raisonnables, les tailles d'évent utilisées sont plus grandes que ce que nous pouvons réaliser avec la maquette à $0,1\text{ L}$ ($A/V \approx 3.10^{-3}\text{ m}^{-1}$). De plus,

nous n'avons pas encore abordé les essais en phase solide. Pour ces deux raisons (surtout pour la première), il nous faut trouver un solvant pour procéder à une dilution.

Données des auteurs				Calculs réalisés par nos soins.		
Diamètre de l'orifice (in)	V (L)	Pmax (Psig)	Tmax (°C)	Diamètre de l'orifice (mm)	Pmax (bar)	A/V (1/m)
3,00	10	21,9	352,0	76,2	2,5	456.10^{-3}
2,25	10	68,0	359,9	57,1	5,7	256.10^{-3}
2,00	10	210,4	357,8	50,8	15,4	202.10^{-3}
1,75	10	232,5	360,7	44,4	17,0	155.10^{-3}
1,50	10	294,5	361,3	38,1	21,3	114.10^{-3}

Tableau 3 : Décomposition du DCP 99 % dans un réacteur de 10 L muni d'un évent (Poteet III et Banks 2002).

II.A.2 Sélection des solvants.

Le tBPEH et le DCP sont potentiellement solubles dans des solvants organiques. Les solvants suivants nous ont été indiqués :

- Le 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (butyrate, CAS N° 6846-50-0, température d'ébullition : 280 °C à pression atmosphérique) déjà utilisé pour les essais avec HPOC.
- L'Acetyl Tributyl Citrate (ATC $C_{20}H_{34}O_8$; CAS N° 77-90-7 ; température d'ébullition : 327 °C).
- Le bis (2-ethylhexyl) adipate (adipate ; CAS N° 103-23-1 ; température d'ébullition : 417 °C).
- La tétraline ($C_{10}H_{12}$; CAS N° 119-64-2 ; température d'ébullition : 207 °C).
- La décaline ($C_{10}H_{18}$; CAS N° 91-17-8 ; température d'ébullition : 194,4 °C).
- Le n-dodecane ($C_{12}H_{26}$; CAS N° 112-40-3 ; température d'ébullition : 215 °C).
- Le xylene (C_8H_{10} ; CAS N° 1330-20-7 ; température d'ébullition : 137 à 143 °C).
- Le butyl glycol ($C_6H_{14}O_2$; CAS N° 111-76-2 ; température d'ébullition : 171 °C).

Le choix de l'un ou l'autre solvant dépend de sa pression de vapeur surtout à haute température. La figure suivante donne une comparaison des pressions de vapeur des solvants en fonction de la température.

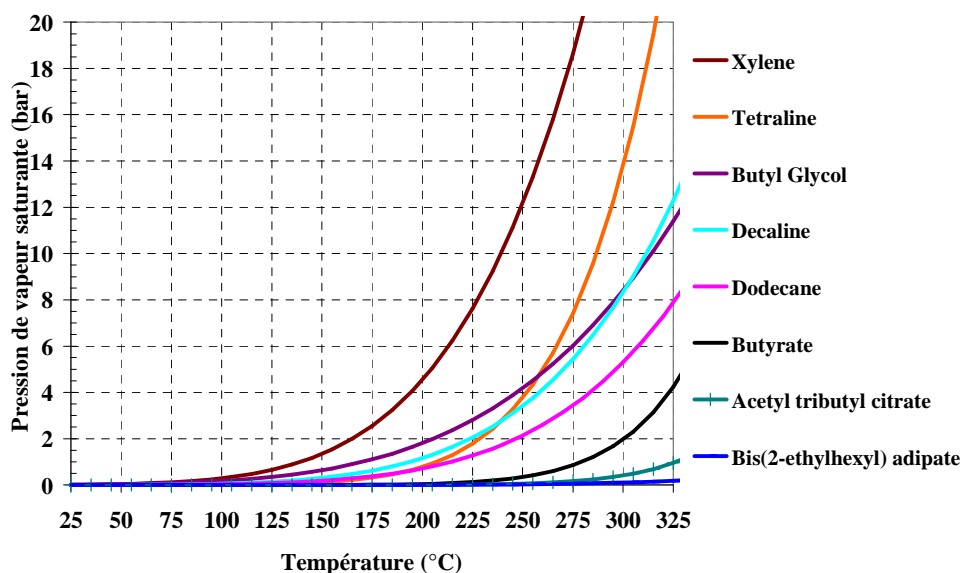


Figure 37 : Courbes d'équilibre liquide/vapeur pour les solvants purs.

Le dodécane et le butyrate peuvent être de bons solvants pour la recherche du pur gassy. La tétraline et la décaline ont une pression de vapeur plus élevée. L'ATC et l'adipate sont encore meilleurs que le butyrate pour obtenir un pur gassy à cause de leur faible pression de vapeur saturante. Mais sur la fiche de données sécurité de l'adipate, il est indiqué un risque d'auto ignition avant sa vaporisation. Parmi les solvants sélectionnés, le xylène est celui qui a la plus forte pression de vapeur saturante. Il peut donc être utilisé pour la réalisation de systèmes plus hybrides.

Solubilité et miscibilité des peroxydes dans les solvants

Des tests au laboratoire ont montré que le tBPEH est totalement miscible dans le butyrate, le dodécane et le xylène. Le DCP est soluble dans le butyrate et le dodécane avec une limite de 60 % kg/kg à température ambiante (la limite n'a pas été testée avec le xylène).

Conclusion sur les nouveaux systèmes chimiques sélectionnés.

Nous avons donc au final deux peroxydes organiques : le tBPEH et le DCP et trois solvants ont été retenus pour une réaliser des solutions avec les peroxydes organiques : le butyrate et le dodécane pour tenter d'avoir un pur gassy et le xylène pour avoir des systèmes plus hybrides. Nous pourrions donc réaliser une gamme de solutions plus ou moins hybrides. Dans les résultats expérimentaux, il sera intéressant de vérifier si le comportement des solutions est conforme à ces prévisions, et en particulier si les produits de décomposition n'empêchent pas d'obtenir un système purement gazogène.

II.B Définition des études expérimentales réalisées.

L'étude des systèmes chimiques se fera suivant trois axes :

- Tests calorimétriques pour identifier le système qui se rapproche le plus d'un pur gassy, ceux qui sont plus hybrides et évaluer l'influence de la vaporisation sur ces systèmes.
- Tests calorimétriques en vue de vérifier la validité de la maquette 0,1 L pour chacun des scénarios utilisés (présence de fuites thermiques ?).
- Essais en configuration maquette pour l'étude du blowdown et l'évaluation des méthodes de dimensionnement des événements pour les systèmes hybrides non tempérés.

Deux scénarios ont été retenus pour ce travail :

- Simulation incendie ($\dot{T}_{\text{extérieure}} = 0,5^{\circ}\text{C} / \text{min}$).
- Décomposition adiabatique à partir d'une température fixée ($\dot{T}_{\text{ext}} = 0^{\circ}\text{C} / \text{min}$)

Le premier scénario permettra des comparaisons avec la précédente étude de Luc Véhot sur HPOC et le second est plus exigeant en ce qui concerne la maîtrise des échanges thermiques. Il est donc utile pour vérifier si la maquette 0,1 L peut être utilisée dans ces conditions. La comparaison des emballements selon les deux scénarios pourrait permettre d'évaluer l'influence d'un apport thermique extérieur sur la violence de la décomposition. Mais ce dernier point ne sera pas développé dans ce document.

II.B.1 Caractérisation des systèmes réactionnels : tests calorimétriques.

La procédure DIERS préconise de vérifier d'abord s'il y a production de gaz incondensable, puis de vérifier si l'emballement est sensible à la pression ambiante. Les tests en cellule fermée permettent la première vérification et ceux en cellule ouverte la seconde.

II.B.1.a Tests en cellule ouverte.

Pour faire en sorte que la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule demeure la plus faible possible tout au long du test même en cas de rejet diphasique, nous avons choisi de réaliser des tests avec une cellule dont le tube évent a un diamètre d'ouverture de 0,25". Des tests en cellule ouverte ont été réalisés en simulation incendie et en mode adiabatique, avec un taux de

remplissage initial de 70 %. Pour étudier la sensibilité de l’emballement à la pression ambiante (et donc à la vaporisation), nous avons réalisé les essais suivants :

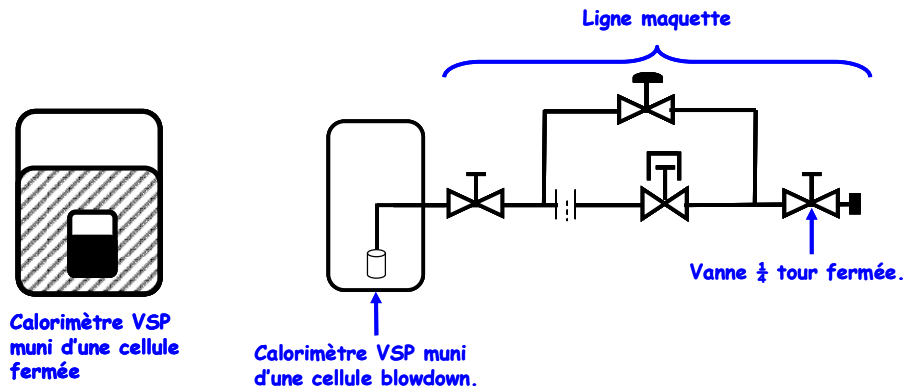
- Un test avec une pression initiale égale à la pression atmosphérique.
- Un test à $P_0 = 4,5 \text{ bar} = P_{\text{set}}$ (pression d’ouverture de l’évent).
- Un test à $P_0 = 26 \text{ bar} = P_{\text{MAP}}$ du réacteur ONU 10 L.

II.B.1.b Tests en cellule fermée.

Un test dans les mêmes conditions que les tests en cellule ouverte (même scénario thermique, même concentration mais avec un taux de remplissage de 50 % pour éviter l’explosion de la cellule). Nous verrons que ce test permet éventuellement d’évaluer la pression de vapeur à la température maximale. Il peut aussi être utilisé pour l’analyse des gaz incondensables issus de la décomposition.

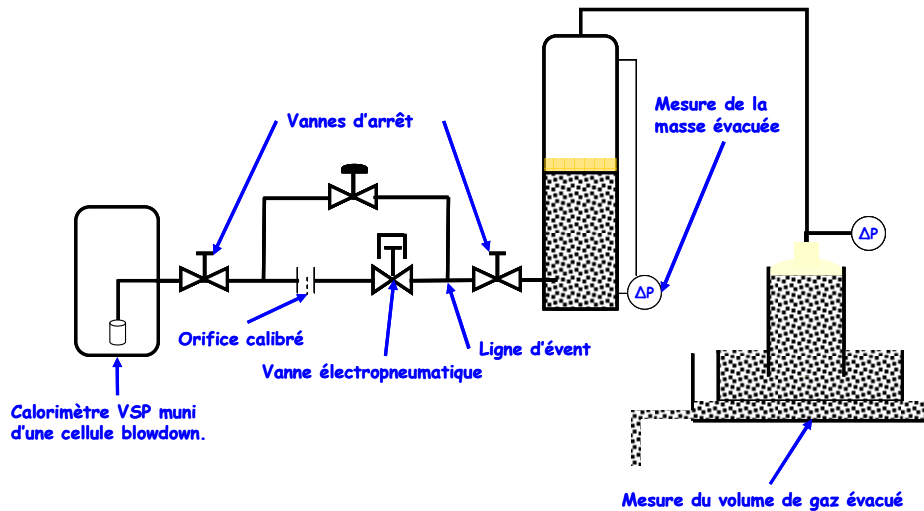
II.B.2 Etude des échanges thermiques induits par la maquette : tests en configuration maquette fermée.

Pour mettre en évidence les éventuelles déperditions thermiques, nous avons travaillé selon la même procédure que celle utilisée par Véchet (2006) avec la solution HPOC 15 % en masse dans le butyrate. Mais cette fois, nous avons travaillé non pas avec une cellule blowdown bouchée mais avec la maquette installée et fermée par une vanne ¼ tour, de façon à pouvoir vérifier si des fuites thermiques sont générées par les masses métalliques externes au calorimètre (et donc froides).



Le mode opératoire est exactement le même que lors d’un test calorimétrique standard.

II.B.3 Etude du blowdown et évaluation des méthodes de dimensionnement des événements pour les systèmes hybrides non tempérés : tests en configuration maquette.



Les essais d'emballage en configuration maquette ont été réalisés avec la maquette en similitude complétée par les différentes modifications présentées précédemment. Les diamètres d'événements sont déterminés tels que défini dans la présentation de la maquette :

- L'événement est assimilé à une tuyère idéale : $CD = 1$
- La respiration est assimilée à un orifice idéal : $CD = 0,6$.

Dans tous les essais, le rapport A/V de la ligne de respiration est maintenu constant à environ $1,05 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1}$. C'est le rapport A/V correspondant à l'orifice de respiration du réacteur ONU 10 L de l'INERIS. Au début de chaque essai, les diamètres équivalents de la respiration et de l'événement sont calibrés à partir d'un écoulement d'azote selon la procédure décrite par L. Véhot (**Véhot 2006**).

II.B.4 Conditions opératoires générales.

En simulation incendie, la procédure est de chauffer rapidement (2 à 4 °C/min) la solution jusqu'à une température initiale à partir de laquelle une pente de chauffe est imposée (\dot{T}_{ext}). Cette température est fixée en fonction de la SADT de chaque système chimique ($T_0 = \text{SADT} + 10 \text{ °C}$)⁸.

- Pour tBPEH, $T_0 = 40 + 10 = 50 \text{ °C}$ et $\dot{T}_{ext} = 0,5 \text{ °C/min}$
- Pour le DCP, $T_0 = 75 + 10 = 85 \text{ °C}$ et $\dot{T}_{ext} = 0,5 \text{ °C/min}$.

⁸ La procédure ONU indique $\text{SADT} + 5 \text{ °C}$, mais dans notre cas, cela ne change rien aux résultats car les peroxydes étudiés ne s'emballent de façon perceptible que 30 °C au-delà.

Un test en mode adiabatique est destiné à étudier un scénario accidentel et c'est ce scénario qui fixe la température initiale. Dans notre cas, nous avons choisi de déterminer la température initiale à partir des résultats en simulation incendie. Le but étant de nous positionner juste au début de la décomposition significative. La température initiale est ainsi déterminée lorsque la courbe $T(t)$ de l'essai en simulation incendie quitte de façon perceptible la pente imposée. Ce choix a pour intérêt de faciliter la comparaison entre le déroulement de la réaction en scénario incendie et en scénario adiabatique, et de réduire la durée des essais en adiabatique.

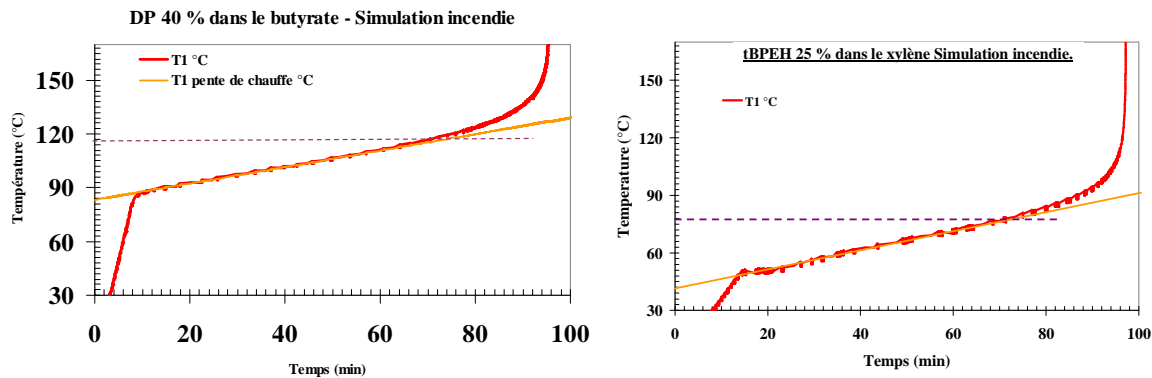


Figure 38 : Détermination de la température de début de décomposition adiabatique - Exemple de DCP 40 % dans le butyrate.

Les températures initiales ainsi fixées en mode adiabatique sont :

- DCP 40 % dans le butyrate : $T_0 = 120\text{ °C}$
- DCP 40 % dans le xylène : $T_0 = 120\text{ °C}$
- tBPEH 25 % dans le xylène : $T_0 = 80\text{ °C}$

En étudiant la décomposition des cristaux de DCP 99 % par une calorimétrie DSC, **K.W Wu et al. (2006)** ont trouvé une température de début de décomposition de $123,47\text{ °C}$. Cette valeur est proche de celle que nous avons déterminée. D'autre part, nous aurions pu déterminer la température de début de décomposition pour les essais en mode adiabatique par la procédure Heat-Wait-Search disponible sur le VSP. Mais pour les quelques essais que nous avons réalisés avec cette procédure, la précision de l'appareillage n'est pas suffisante pour détecter de très faibles débuts d'emballement. De plus, cette procédure (tout comme la nôtre) est uniquement basée sur la température dont la dérive est beaucoup moins sensible aux débuts décomposition que la pression de gaz lorsque cette dernière produit des gaz incondensables (**Marco et al. 1997**). Dans l'avenir, il serait intéressant d'essayer de se servir de la pression pour déterminer T_0 . Le mode opératoire consiste à chauffer rapidement la solution réactionnelle jusqu'à la température initiale fixée (T_0) et à mettre le VSP en mode adiabatique jusqu'à la fin de la décomposition (régulation de la température du four extérieur

pour suivre la température du mélange réactionnel). Le Tableau 4 donne un récapitulatif des essais réalisés dans les différentes configurations.

Solutions	Essais en cellule fermée		Essais en cellule ouverte		Essais en maquette fermée		Essais en maquette	
	Incendie	Adiabatique	Incendie	Adiabatique	Incendie	Adiabatique	Incendie	Adiabatique
tbPEH 25 % dans le xylène	X	X	X		X	X	X	
tbPEH 30 % dans le n-dodécane	X		X				X (1 essai)	
DCP 20 % dans le butyrate			X					
DCP 30 % dans le butyrate	X		X				X (1 essai)	
DCP 40 % dans le butyrate	X	X	X	X	X	X	X	X
DCP 40 % dans le xylène	X	X	X	X	X	X	X	X
DCP 40 % dans le n-dodécane	X				X			

Tableau 4 : Récapitulatif des études expérimentales réalisées (les solutions sont indiquées en titre massique).

II.C Description générale du déroulement des essais.

II.C.1 Déroulement des essais en cellule ouverte.

Du point de vue pratique, les essais en cellule ouverte sont les plus simples à réaliser : aucune régulation en pression à assurer, ni en pressurisation ni en détente. Mais il faut tout de même vérifier l'étanchéité de l'enceinte de confinement. L'éventualité d'évacuer du liquide et des vapeurs dans l'enceinte de confinement crée aussi un risque de court-circuit au niveau des connexions électriques (quelques cas se sont produits durant nos campagnes expérimentales). La phase d'isolation des fils électriques est donc encore plus importante pour les essais en cellule ouverte que pour les autres types d'essai. Il est aussi possible d'ajouter un troisième thermocouple (généralement T3) pour avoir une idée de la température dans l'enceinte de confinement (T_e). Nous l'avons fait pour quelques essais en cellule ouverte. Mais cette température n'est certainement pas uniforme dans toute l'enceinte. Nous continuons à enregistrer l'évolution de la température et de la pression durant le refroidissement pour vérifier si la réaction a produit des incondensables. Un exemple du déroulement d'un essai en cellule ouverte en mode adiabatique est illustré Figure 39.

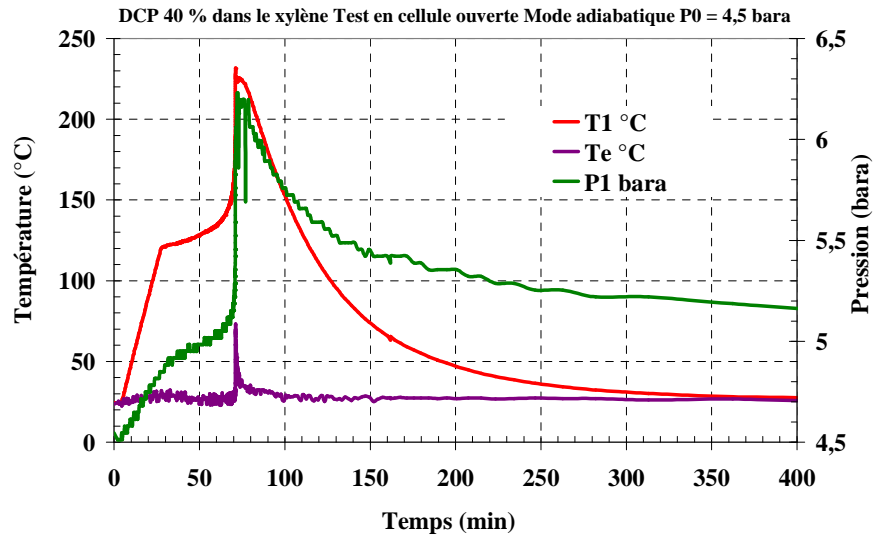


Figure 39 : Déroulement d'un essai en cellule fermée en mode adiabatique – Cas de la solution de DCP 40 % dans le xylène.

II.C.2 Déroulement des essais en cellule fermée (et en maquette fermée).

Les essais en cellule fermée présentent deux difficultés particulières :

- Assurer l'étanchéité de la cellule de réaction.
- Assurer une bonne régulation de la pression dans l'enceinte de confinement pour éviter l'explosion de la cellule, surtout au paroxysme de la réaction.

Les modifications que nous avons réalisées sur l'installation VSP nous ont permis de réaliser des essais en cellule fermée avec toutes les solutions réactives que nous avons décidé d'étudier, sans les diluer davantage. Nous nous sommes seulement limités à un taux de remplissage de 50 % pour éviter les explosions. Avant chaque essai, il est crucial de vérifier l'étanchéité de la cellule réactive. Pour cela, une opération simple consiste à créer une différence de pression entre la cellule et l'enceinte de confinement (2,7 bar au maximum) et à vérifier qu'elle reste constante pendant un temps assez long (typiquement 20 à 30 minutes). Une seringue d'injection permet d'introduire la solution réactive après ces vérifications. Une à deux minutes après l'emballement, la régulation en température est arrêtée pour permettre le refroidissement, mais la régulation en pression est maintenue. Le système de régulation d'origine est suffisant pour cela. Le déroulement d'un essai en cellule fermée est illustré Figure 40.

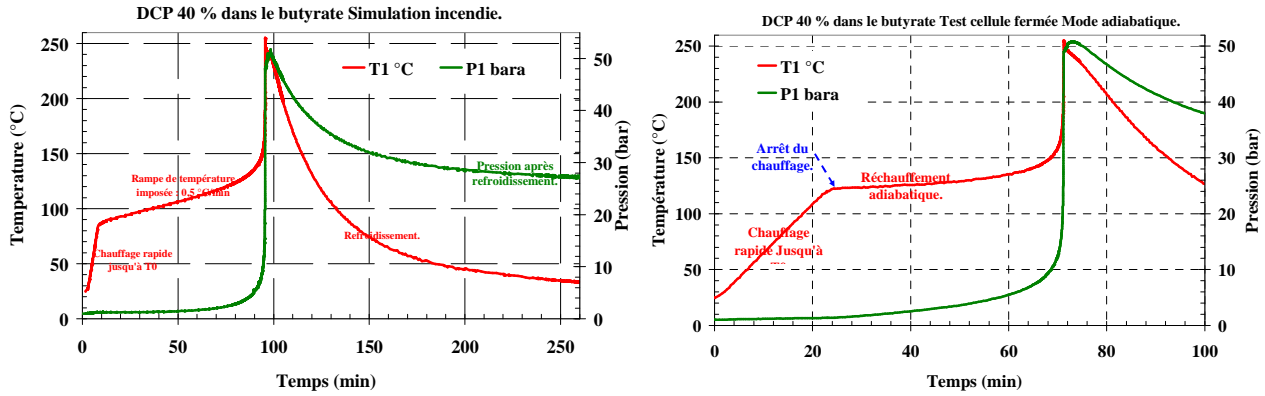


Figure 40 : Déroulement d'un essai en cellule fermée en simulation incendie (gauche) et en mode adiabatique (droite).

Les essais en maquette fermée se déroulent exactement de la même façon, sauf qu'il faut en plus s'assurer de l'étanchéité de la ligne d'évent. Le traitement et les conclusions qu'on peut tirer de ces résultats seront discutés dans la suite.

II.C.3 Déroulement des essais en configuration maquette.

L'essai en configuration maquette est de loin le plus complexe à mettre en œuvre. En effet, dans ce cas, il faut assurer la régulation en pression aussi bien en montée qu'en détente. Il faut également s'assurer de l'étanchéité de la cellule de réaction, de la ligne d'évent et des installations de mesure aval. Cette opération peut prendre un temps considérable en plus des préparatifs de base d'un essai VSP (l'ensemble peut dépasser une demi-journée). Un exemple du déroulement d'un essai en configuration maquette est illustré Figure 41.

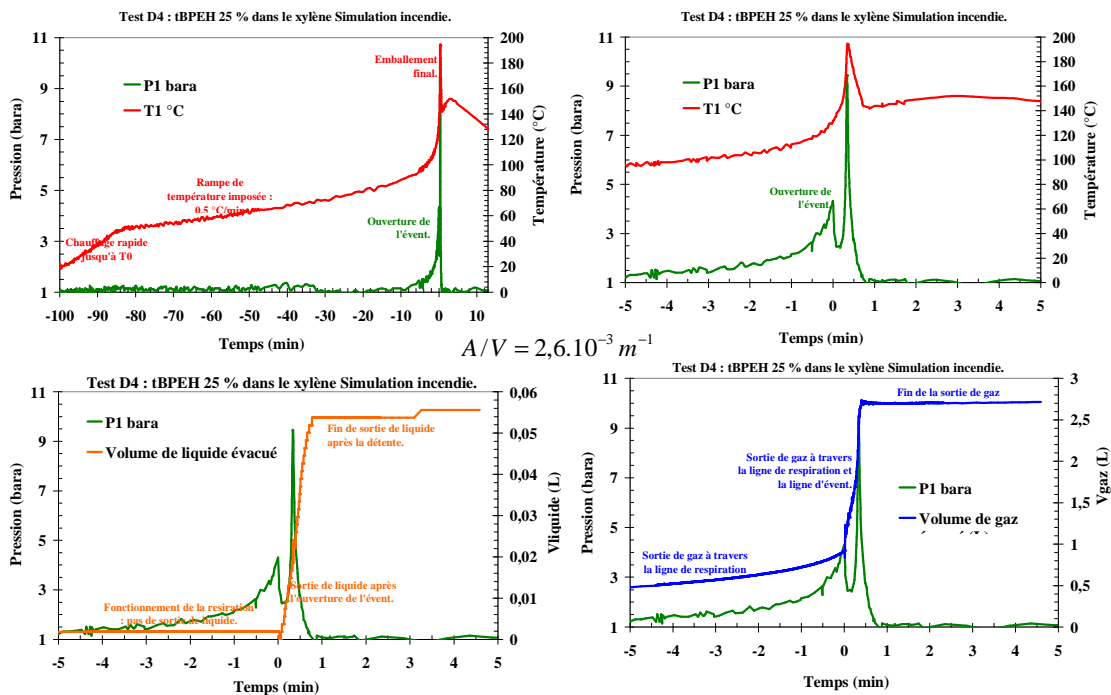


Figure 41 : Déroulement global d'un essai d'emballlement en configuration maquette.

L'ensemble des résultats expérimentaux est regroupé en annexe.

II.D Remarques générales sur l'étude expérimentale des nouveaux systèmes chimiques.

Les différentes modifications réalisées sur le calorimètre VSP et sur la maquette de base, ont permis que l'étude des systèmes chimiques qui a suivi se déroule sans qu'aucune cellule n'explose ni ne soit écrasée. Ceci malgré les fortes concentrations de peroxyde (jusqu'à 40 % en masse) et les fortes pressions atteintes (jusqu'à 50 bar).

Tous les essais en cellule fermée (et en maquette fermée) ont montré une production de gaz incondensables car après le refroidissement, la pression finale est toujours largement supérieure à la pression atmosphérique. Une production de gaz est également observée sur les essais en cellule ouverte (avec $P_0 \leq 4,5$ bar). Mais lors des essais en cellule ouverte avec une pression initiale de 26 bar, nous avons souvent obtenu une pression finale après refroidissement proche de la pression initiale. Ceci doit provenir de faibles fuites de gaz lorsque la pression est très élevée. Ces fuites sont difficiles à vérifier avant le test car le refroidissement dure généralement toute une nuit alors que la vérification des fuites sur l'enceinte se fait sur quelques dizaines de minutes. Ceci fait qu'une fuite relativement faible peut devenir notable lorsque le temps passé sous pression devient long.

Pour un système chimique (DCP dans le xylène), les essais en maquette ont balayé une plage de rapports A/V permettant d'avoir une plage de pressions maximales allant de niveaux élevés (> 20 bar) jusqu'à des valeurs proches de la pression atmosphérique. Mais dans le cas d'autres systèmes (DCP dans le butyrate et tBPEH dans le xylène), la pression maximale reste relativement élevée (≥ 10 bar) sur toute la gamme des rapports A/V utilisés. Pour permettre une étude complète dans le cas de ces systèmes, des modifications supplémentaires de la maquette et du VSP sont souhaitables (augmentation de la limite supérieure du rapport A/V et de la capacité de vidange de l'enceinte VSP 4 L).

En simulation incendie, les essais maquette avec le mélange DCP 40 % dans le butyrate ont montré un comportement singulier. En effet, l'observation des essais C1 à C3 montre qu'après l'ouverture de l'événement, la remontée de la pression (vers le turnaround) est systématiquement cassée avant de repartir. Pour ces essais, tout se passe comme si un bouchon, probablement constitué de gouttelettes, existait dans la ligne d'événement et que ce dernier n'était expulsé que lorsque la pression

devenait plus importante. Après l'expulsion de ce bouchon, le gaz est évacué bien plus rapidement. L'essai C4 montre un comportement similaire mais dans ce cas, il est induit par une erreur de programmation du logiciel VSP. En effet, pour ce test, nous avons programmé une fermeture de l'évent en cas de chute de pression jusqu'à la pression atmosphérique après l'ouverture de l'évent. Et ce fut le cas. Cet essai simule donc plutôt le fonctionnement d'une soupape que celui d'un disque de rupture (voir Figure 42).

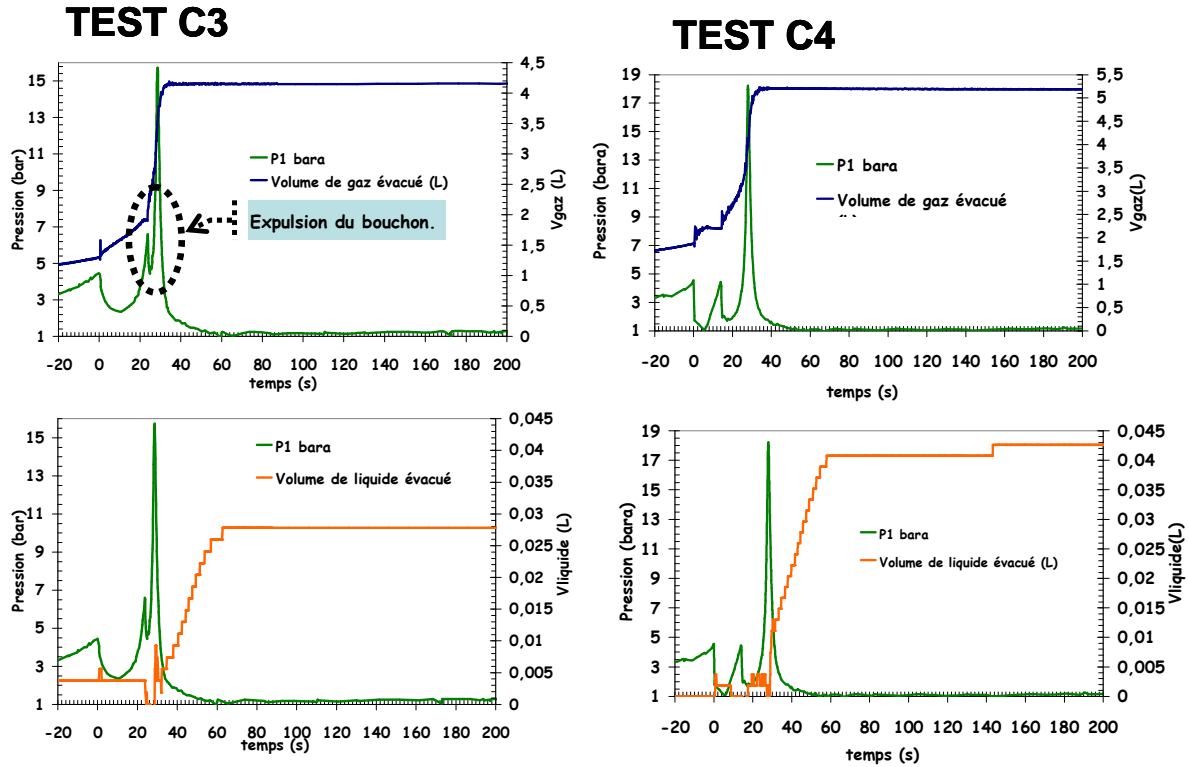


Figure 42 : Essais maquette – cas particuliers des essais C3 et C4.

II.E Quelques précautions sur l'usage des essais expérimentaux.

Au cours de cette étude expérimentale, nous avons décelé quelques limitations techniques concernant l'adiabaticité du VSP. Nous avons également eu quelques doutes sur la stabilité des solvants organiques sélectionnés. Dans ce qui suit, nous allons exposer ces observations expérimentales.

II.E.1 Limites de l'adiabaticité du VSP[®].

L'appareil VSP[®] tire une grande partie de sa légitimité du fait qu'il est un calorimètre adiabatique. Cette adiabaticité est rendue possible par un système de régulation de température qui maintient le four extérieur (dans lequel la cellule réactive est introduite) à la même température que le mélange

réactionnel contenu dans la cellule. La cellule et le four extérieur sont séparés par une bande calorifuge : on dit que le VSP est un calorimètre pseudo adiabatique.

Dès la réception de notre appareillage VSP2, **C. Noguera (2005)** a réalisé une première étude d'adiabaticité. Ainsi, dans une cellule fermée contenant de l'eau, en essayant de maintenir la température constante, elle a constaté une dérive (un refroidissement) d'autant plus rapide que la température de consigne était élevée. Après une meilleure prise en main de l'outil (renouvellement et positionnement des bandes calorifuges), elle a réussi à améliorer la performance en adiabaticité statique. Mais malgré tout, elle a conservé des fuites correspondant à $|dT/dt| \leq 0,05^\circ\text{C}/\text{min}$ pour $T \leq 200^\circ\text{C}$ et $|dT/dt| \cong 0,15^\circ\text{C}/\text{min}$ pour $T \cong 250^\circ\text{C}$. D'autre part, lorsque la température du mélange réactionnel augmente (cas d'un emballement de réaction par exemple), le système de régulation est conçu pour que la température du four extérieur T2 suive la même évolution que celle du mélange réactionnel (T1). Et dans ce cas aussi, C. Noguera a montré, pour la réaction anhydride acétique/méthanol, que l'écart entre T1 et T2 pouvait atteindre 12°C au paroxysme de la réaction. Ce qui signifie qu'à ce moment, un flux de chaleur vers l'extérieur de la cellule a lieu.

Le VSP peut donc donner lieu à un écart à l'adiabaticité. Nous devons donc vérifier si cela se reproduit aussi avec nos mélanges réactionnels et dans les différents scénarios que nous avons étudiés.

II.E.1.a Etude de l'adiabaticité statique.

Pour vérifier que le VSP assure l'adiabaticité statique avec efficacité, nous avons réalisé la même étude que C. Noguera mais cette fois avec le citrate^[9] et le butyrate comme solvants (Figure 43).

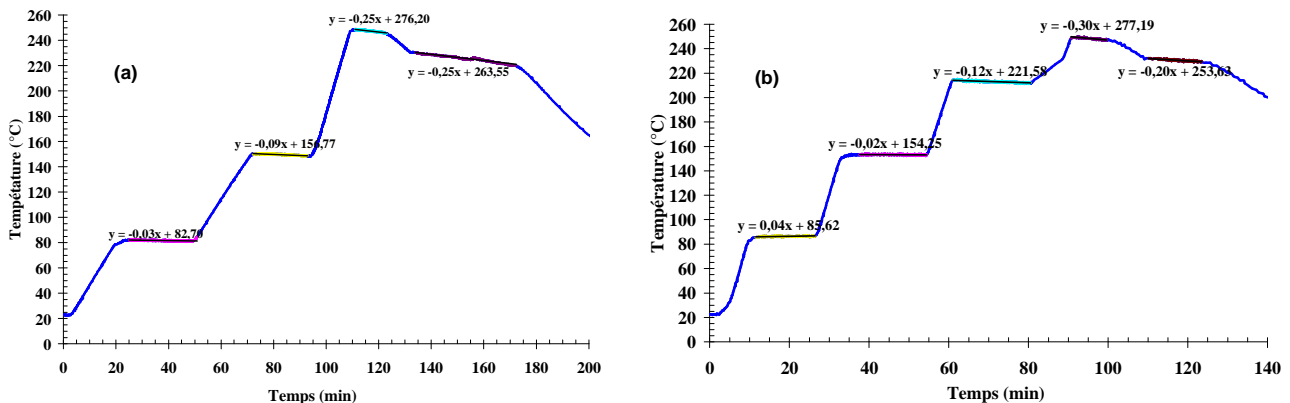


Figure 43 : Adiabaticité statique du VSP – Essais en cellule fermée avec le butyrate (a) et le citrate (b).

^[9] Acetyl Tributyl Citrate. Au début de notre étude expérimentale, nous envisagions d'utiliser ce solvant. Par la suite, nous l'avons abandonné.

Quel que soit le solvant utilisé, nous observons encore une fois que, plus la température augmente, plus le VSP a du mal à la maintenir constante. Le refroidissement est généralement plus rapide que celui obtenue par C. Noguera ($|dT/dt| \leq 0,10^\circ\text{C}/\text{min}$ pour $T \leq 200^\circ\text{C}$ et $|dT/dt| \leq 0,30^\circ\text{C}/\text{min}$ pour $T \approx 250^\circ\text{C}$). Nous pouvons également remarquer que cette fuite dépend fortement de l'arrangement des bandes calorifuges. En effet, si nous observons les pentes de température pour les deux essais réalisés autour de 150°C , nous voyons que dans un cas, le refroidissement est de $0,02^\circ\text{C}/\text{min}$ et dans l'autre, il est de $0,09^\circ\text{C}/\text{min}$ soit plus de 4 fois le premier cas. Ceci est une donnée importante sur laquelle nous reviendrons à propos de l'utilisation de la maquette en similitude et du VSP lui-même.

Pour des températures autour de 250°C , le refroidissement observé est de l'ordre de $0,2$ à $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$. Dans ce cas, nous pouvons considérer que l'adiabaticité est rompue : si nous devions maintenir cette température constante pendant une heure, le refroidissement serait de 12 à 18°C . Nous avons également constaté qu'après avoir atteint cette température, la bande calorifuge qui entoure la cellule a entièrement changé de couleur passant du blanc au marron plus ou moins foncé. Un point rassurant est que généralement, nous n'atteignons cette température qu'à la fin de l'emballement. Pour réduire ces dérives, le constructeur *FAI* propose une configuration utilisant deux fours extérieurs avec deux thermocouples (*DUAL ZONE*), mais nous ne l'avons pas mise en œuvre dans le cadre de notre étude. Dans la suite, nous verrons qu'au moment du turnaround, ce n'est pas l'adiabaticité statique qui est la principale limite à l'adiabaticité du VSP.

II.E.1.b Etude de l'adiabaticité dynamique.

La Figure 44 représente l'évolution des températures $T1$ et $T2$ au cours de deux essais type d'emballement en mode adiabatique et en simulation incendie.

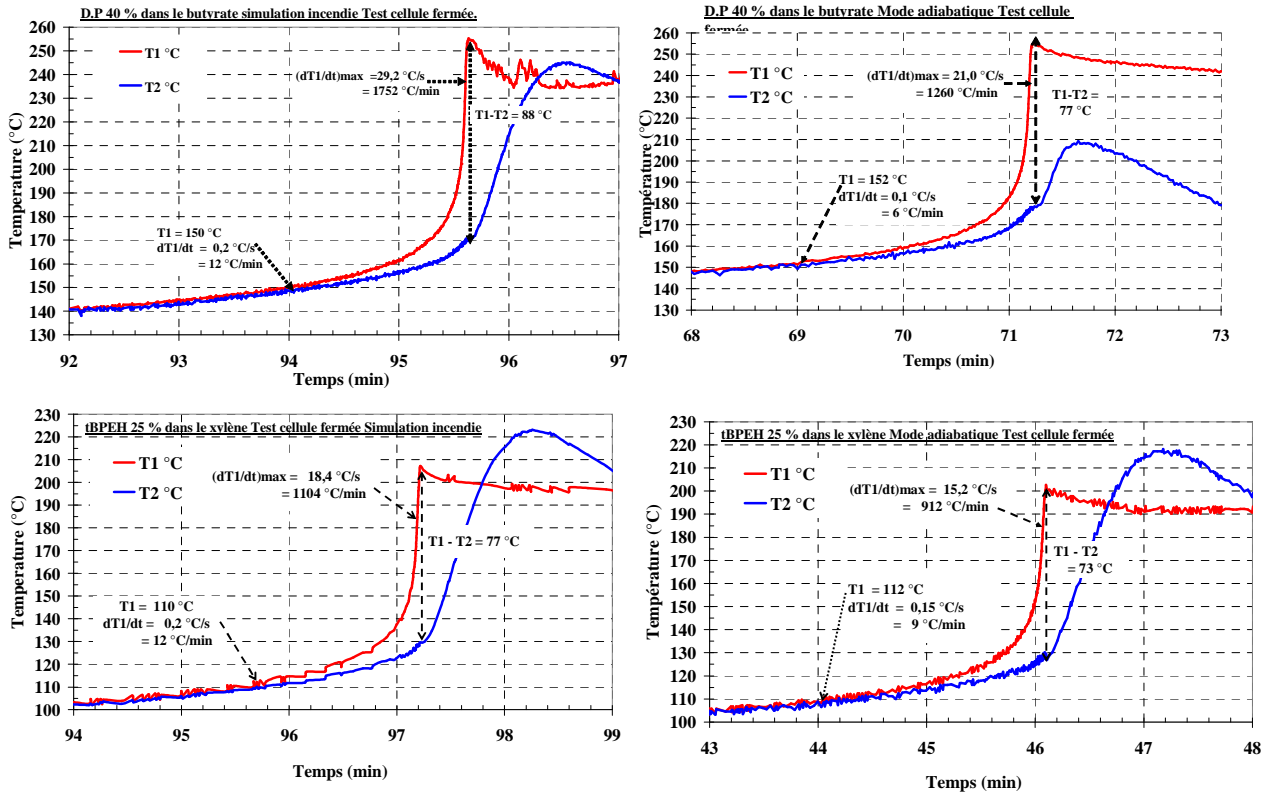


Figure 44 : Régulation dynamique de la température lors d'emballements de réaction en cellule fermée.

On y voit que T2 n'arrive pas à suivre T1 quand la vitesse de montée en température devient supérieure à 12 °C/min (0,2 °C/s) alors que les vitesses maximales de montée en température peuvent avoisiner **2000 °C/min** ! Au paroxysme de l'emballement, l'écart **T1-T2 peut atteindre 88 °C** dans les exemples illustrés, ce qui est énorme. C. Noguera avait observé un écart en température plus faible au même moment (**12 °C**) parce que la réaction était beaucoup moins rapide (vitesse maximale de montée en température de l'ordre de **60 °C/min**).

Il est donc clair qu'à cause de la limitation de la régulation dynamique en température, nous avons une rupture (au moins partielle) de l'adiabaticité au paroxysme de l'emballement. Mais cette phase ne dure que très peu de temps (au mieux quelques secondes). Nous pouvons espérer que la rupture d'adiabaticité n'a pas le temps d'atteindre le cœur de la réaction. Cette limitation n'est pas spécifique à notre étude. Elle concerne tous les utilisateurs du VSP. Nous n'avons pas connaissance d'études montrant que cela rend les mesures VSP caduques, ni qu'un autre appareillage est sensiblement meilleur sous cet angle. Mais ce point mériterait une étude plus approfondie.

Conclusion sur l'adiabaticité.

Lorsque la température est élevée (autour de 250 °C), la cellule VSP subit des échanges thermiques correspondant à une dérive de -0,3 °C/min dans une cellule fermée remplie à 50 % de butyrate ou de citrate. Mais par rapport aux emballements réalisés dans le cadre de notre étude, c'est la

régulation dynamique qui pose le plus de problème, car elle n'est efficace que jusqu'à des vitesses de montée en température de 0,2 °C/s (12 °C/min), ce qui est très inférieur aux vitesses maximales atteintes lors de la décomposition des peroxydes. Ceci constitue la principale limitation de l'installation VSP vis-à-vis de notre étude. L'interprétation de tous les résultats expérimentaux devra donc se faire en gardant cette donnée à l'esprit.

II.E.2 Stabilité thermique des solvants organiques.

Les solvants que nous avons sélectionnés sont censés être totalement inertes : ils ne doivent ni réagir avec les peroxydes ni se décomposer eux-mêmes. Mais nous avons été interpellés par un constat étonnant. En effet, lors des essais calorimétriques (cellule ouverte ou fermée), nous avons remarqué que (presque) systématiquement, à la fin de la réaction, tant que la régulation thermique est maintenue, la pression continue d'augmenter. Et que la pression commence enfin sa chute dès l'arrêt de cette régulation et le début du refroidissement. Ce phénomène est illustré ci-après pour deux cas représentatifs (Figure 45).

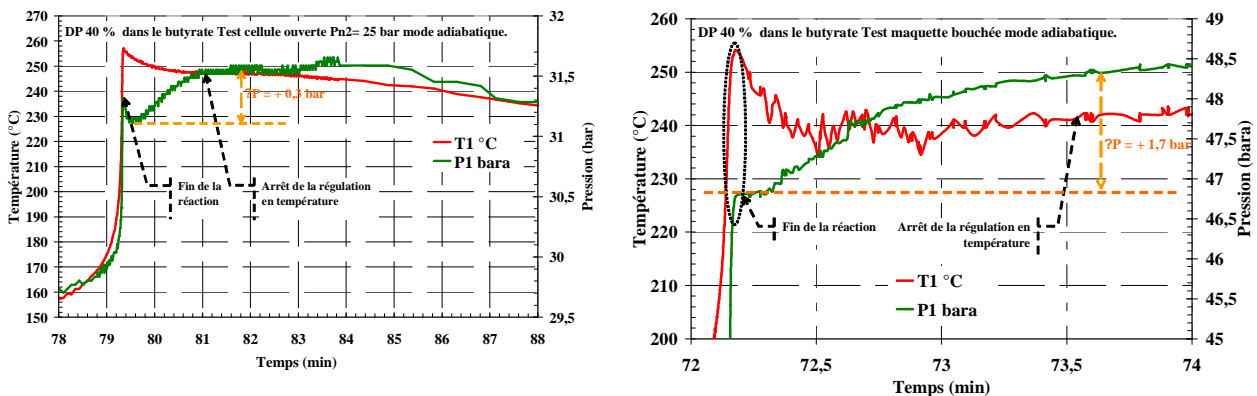


Figure 45 : Deux cas typiques de fin d'emballement en cellule ouverte et en cellule fermée.

Nous ne pensons pas que cette montée en pression après le turnaround puisse être attribuée à un phénomène de mise à l'équilibre liquide/vapeur, à cause de la durée du phénomène (plusieurs minutes) et parce qu'il se produit alors qu'il n'existe aucun réservoir de chaleur permettant cette vaporisation. Nous avons choisi de représenter des essais adiabatiques pour éviter de faire penser à un réchauffement du mélange par le four intérieur qui continuerait après l'emballement (principe de la simulation incendie). Les exemples représentés concernent le butyrate comme solvant, mais les mêmes effets ont été observés sur les mélanges ayant pour solvant le xylène. Ce constat nous a conduits à vérifier si ces solvants pourraient se décomposer à ces températures.

Pour cela, nous maintenons du solvant pur dans une cellule fermée à diverses températures et nous observons l'évolution de la pression.

VI.G.2.a Etude de la stabilité thermique du citrate et du butyrate.

La Figure 46 montre l'évolution temporelle de la température et de la pression dans le cas du citrate et du butyrate.

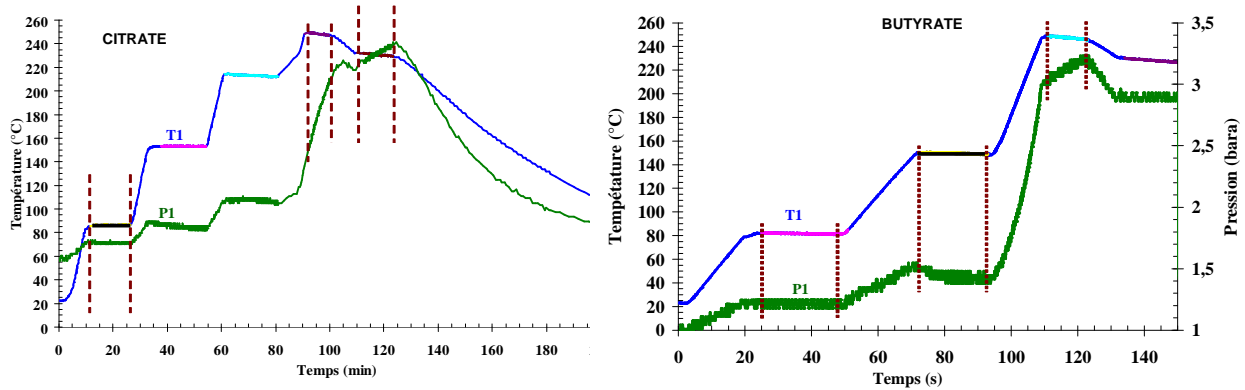


Figure 46 : Test de stabilité thermique des solvants en cellule fermée – Courbes T(t) et P(t).

Pour l'un comme pour l'autre solvant, lorsqu'on réalise des paliers à des températures supérieures ou égales à 220-230 °C, la pression augmente en permanence. Il semble donc qu'au-delà de cette température seuil, des phénomènes supplémentaires prennent naissance. Pour mieux les observer, nous avons calculé la pression dans la cellule en fonction de la température en considérant les gaz inertes ($P_{inertes}(T) = P_0 * T/T_0$) et de la pression de vapeur (P_{vapeur} à partir de l'approximation de Clausius Clapeyron). Voir Figure 47.

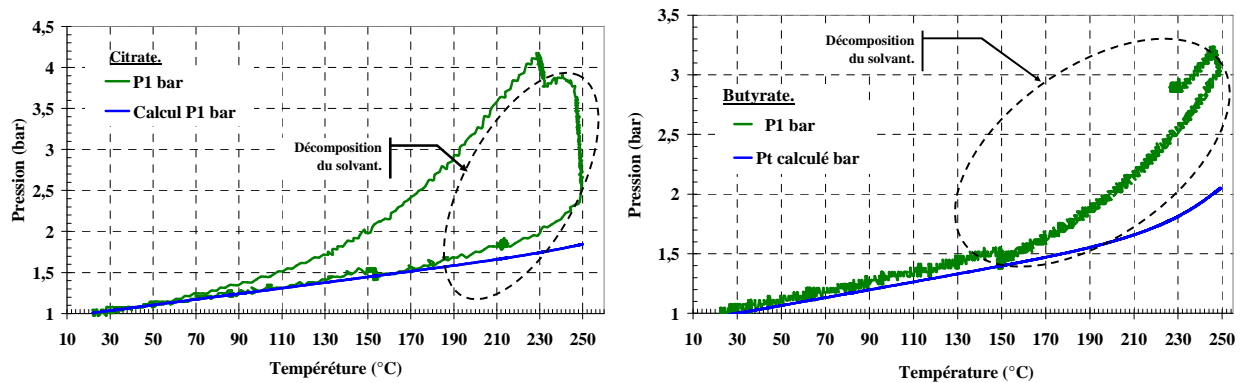


Figure 47 : Test de stabilité thermique des solvants – Comparaison des courbes P(T) calculées et expérimentales.

La Figure 47 montre que les courbes calculées et expérimentales coïncident jusqu'à une certaine température (170 °C pour le citrate, 150 °C pour le butyrate) au-delà de laquelle les calculs n'expliquent plus l'évolution observée de la courbe P(T). Lorsqu'on marque un palier de température à 250 °C, la courbe P(T) marque un saut (plus marqué dans le cas du citrate). Ces deux éléments montrent qu'à des températures élevées, les deux solvants commencent à se décomposer. Cette conclusion est confortée par le fait que le refroidissement des solvants suit un chemin

différent du réchauffement. Dans les calculs, nous n'avons pas tenu compte de la dilatation thermique des solvants. Mais si c'était ce phénomène qui expliquait les écarts, la courbe expérimentale aurait été réversible.

Les températures d'ébullition du citrate et du butyrate sont respectivement de 327 °C et 280 °C (chemexper.com). Nous constatons que ces deux solvants se décomposent avant leur point d'ébullition, le butyrate plus lentement que le citrate. Cela va légèrement perturber nos mesures, mais ces vitesses de décomposition sont beaucoup plus faibles que la décomposition des peroxydes organiques à haute température.

Conclusion sur l'étude expérimentale.

L'étude expérimentale que nous venons de présenter nous a permis d'améliorer considérablement les performances de l'installation VSP2 et de la maquette en similitude. En effet, les différentes modifications technologiques nous ont permis de réaliser toutes les études d'emballlement sans causer une explosion ni un écrasement de cellule. L'ajout en aval d'un système de mesure du volume de gaz évacué permettra aussi de mieux comprendre le déroulement du blowdown des systèmes non tempérés. L'étude de l'emballlement a porté sur deux peroxydes (le DCP et tBPEH) avec deux solvants principaux (le xylène et le butyrate). Quelques essais ont également été réalisés avec le dodécane comme solvant. La discussion qui va suivre sur les différents résultats nous permettra de voir comment ces derniers nous aident à atteindre les différents objectifs de notre étude. L'interprétation des résultats devra se faire en gardant en esprit que les emballlements étudiés sont d'une telle violence que la régulation en température du VSP peine à suivre l'évolution de la température des différentes solutions, quel que le soit le scénario simulé.

PARTIE III : Discussion sur les résultats expérimentaux.

Dans cette partie, nous tenterons de démontrer comment notre étude expérimentale nous a permis de répondre aux différentes questions que nous avons introduites. Nous commencerons par classer les systèmes chimiques du plus proche possible d'un pur gassy aux systèmes plus hybrides. Une discussion sur la nature des essais calorimétriques qui nous permettent de réaliser ce classement sera également proposée. Puis nous vérifierons la légitimité de l'usage de la maquette avec tous ces systèmes, ceci pour élargir son domaine d'application. Enfin, nous tirerons profit des essais maquette pour approfondir la compréhension du déroulement du blowdown des systèmes non tempérés et l'étude de l'origine du surdimensionnement des méthodes DIERS.

I Caractérisation des solutions testées : à la recherche d'un système purement gassy et de systèmes hybrides non tempérés.

Nous avons axé notre étude sur l'influence de la vapeur dans un système chimique globalement non tempéré et son effet sur le dimensionnement des événements. Pour arriver à cette fin, il nous faut d'abord disposer d'un système purement gassy ou le plus proche possible du pur gassy. Puis, à partir de ce système, nous pourrions étudier son évolution lorsqu'on favorise la production de vapeur, en utilisant un solvant plus volatil par exemple. Il nous faut donc classer nos systèmes réactionnels du plus proche d'un pur gassy au plus sensible à la présence de vapeur. Nous devons pour cela connaître :

- La pression de vapeur et sa contribution à la pression totale surtout au paroxysme de la réaction.
- L'influence de cette vapeur (si elle existe) sur la cinétique de décomposition.

Nous pourrions aussi confronter la classification qui en découlera à celle que nous aurions proposée les différents diagrammes de décisions utilisables dans la méthodologie DIERS.

I.A Etude des essais en cellule fermée.

I.A.1 Estimation des pressions de gaz incondensable et vapeur à T_{\max} .

Les essais en cellule fermée ont montré que toutes les solutions testées ont produit des gaz incondensables ($P_{\text{end}} - P_0 > 0$). Ils peuvent aussi nous donner des informations sur la pression de gaz (P_{gaz}) et la pression de vapeur (P_{vap}) à la température maximale (T_{\max}). A partir de la pression finale après refroidissement, en supposant qu'elle est une pression de gaz incondensable uniquement (pris comme un gaz parfait), nous calculons la pression de gaz à la température maximale ($P_{\text{gaz}}(T_{\max})$) selon la relation :

$$P_{\text{gaz}}(T_{\max}) = P_{\text{end}} * \frac{T_{\max}}{T_{\text{end}}}$$

Ce calcul suppose toutefois qu'il n'y a pas d'absorption du gaz dans la phase liquide, ce qui n'est du tout avéré. Nous pouvons de même calculer la pression de gaz tout au long du refroidissement. Deux exemples de courbes ainsi réalisées sont représentés dans la Figure 48. La pression de vapeur à T_{\max} est alors calculée en soustrayant la pression de gaz calculée de la pression totale (corrigée des

inertes initiaux). Les résultats des calculs réalisés sur les principales solutions étudiées sont représentés dans le Tableau 5.

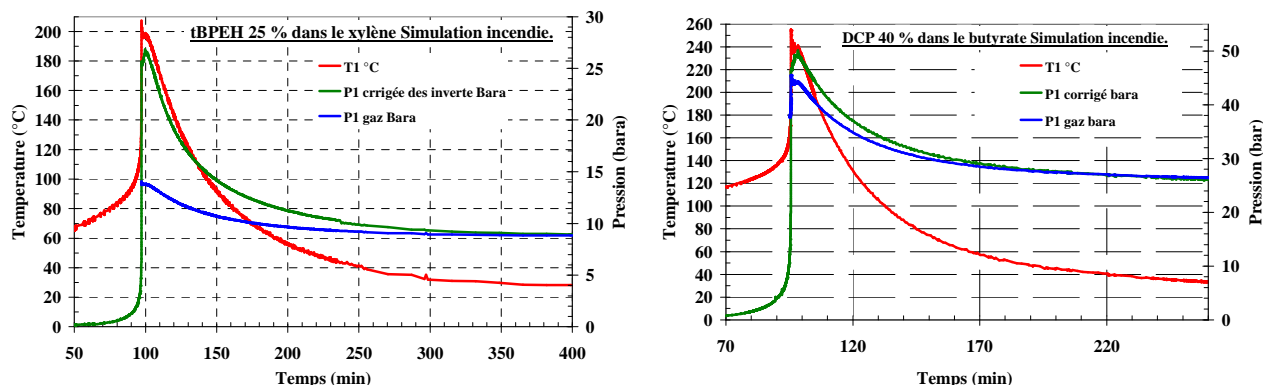


Figure 48 : Test en cellule fermée - Quelques exemples de calcul de la pression de gaz au turnaround.

Solutions	Simulation d'incendie $\dot{T}_{ext} = 0,5^{\circ}\text{C} / \text{min}$				Mode adiabatique			
	Tmax (°C)	P _{gaz} ¹⁰ (Tmax) bar	P _{vap} ¹⁰ (Tmax) bar	(P _{vap} /P _{total}) ₁₀ à T _{max}	Tmax (°C)	P _{gaz} ¹⁰ (Tmax) Bar	P _{vap} ¹⁰ (Tmax) Bar	(P _{vap} /P _{total}) ₁₀ à T _{max}
HPOC 15 % dans le butyrate	250,0	16,0	10,4	43 %	-	-	-	-
tBPEH 30 % dans le n-dodécane	205,0	15,2	10,8	41 %	-	-	-	-
tBPEH 25 % dans le xylène	205,0	13,9	11,5	45 %	200,5	14,4	10,2	41 %
DCP 40 % dans le xylène	265,5	34,5	5,2	13 %	255,7	33,7	4,5	12 %
DCP 30 % dans le butyrate	230,0	33,7	3,9	11 %	-	-	-	-
DCP 40 % dans le butyrate	253,0	44,5	3,0	6 %	253,8	44,5	2,4	5 %

Tableau 5 : Essais en cellule fermée – Pressions à Tmax.

Ces résultats montrent que dans le cas des trois solutions en gris sur le tableau, la fraction de vapeur dans la pression totale à la fin de l'emballement atteint 40 à 45 % de la pression totale. Ces solutions devraient donc avoir un caractère hybride assez prononcé. A l'inverse, toutes les solutions ayant comme réactif le peroxyde de dicumyl ont une faible pression de vapeur à Tmax ($\leq 5,2$ bar) et une faible fraction de vapeur dans la pression totale (≤ 13 % de la pression totale). De plus, la

¹⁰ Pression corrigée de la pression des gaz inertes à Tmax.

pression de gaz issue de la décomposition du DCP ($\geq 33,7$ bar) est largement supérieure à la celle issue de la décomposition du tBPEH et de HPOC (≤ 16 bar).

Toutes les solutions testées produisent donc des gaz incondensables. Les solutions de DCP semblent montrer un caractère plus proche du pur gassy que les autres solutions. Mais il nous faut vérifier si la pression de vapeur que nous avons calculée en est bien une.

I.A.2 Test : est-ce bien une pression de vapeur ?

Les calculs précédents supposent que, puisque la pression de gaz incondensable calculée à T_{\max} (à partir de la pression finale après refroidissement) est inférieure à la pression totale à T_{\max} , la pression manquante est une pression de vapeur. Pour le confirmer, nous pouvons vérifier qu'elle en a bien le comportement. En effet, une fuite de gaz pendant le refroidissement pourrait également justifier la pression manquante.

La pression de vapeur dépend de la température selon une loi de type loi d'Antoine :

$$\text{Log}(P_v) = A - B * \frac{1000}{T} \quad \text{Equation 63}$$

P_v : la pression de vapeur calculée ; A et B les coefficients d'Antoine ; T la température en K.

D'après cette loi, la courbe de $\text{Log}(P_v)$ en fonction de $-1000/T$ devrait donner une droite si P_v est réellement une pression de vapeur. Pour le vérifier, nous avons tracé cette courbe pour deux cas extrêmes (voir Tableau 5):

- DCP 40 % dans le butyrate qui pour nous est la solution qui produit le moins de vapeur ;
- tBPEH 25 % dans le xylène qui est la solution qui produit le plus de vapeur.

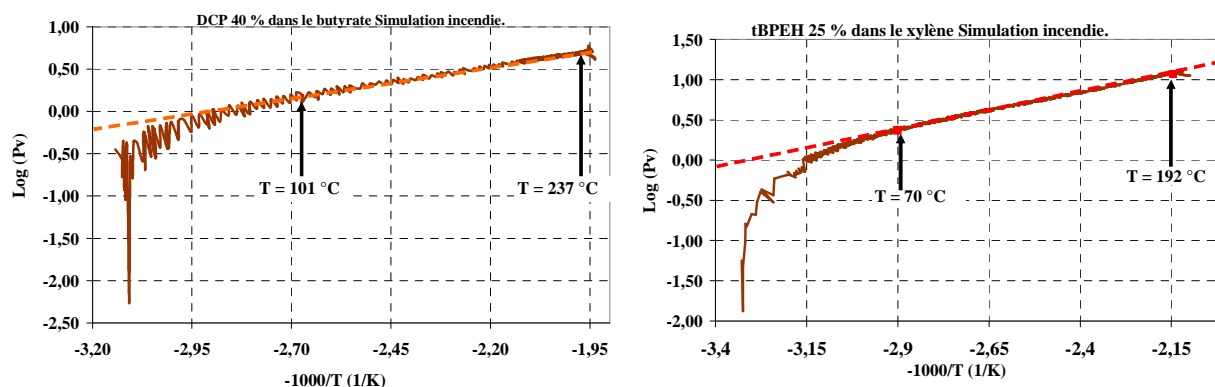


Figure 49 : $\text{Log}(P_v) = f(-1000/T)$, P_v obtenue en soustrayant la pression de gaz calculée à la pression totale sans la pression des gaz inertes initiaux.

Dans les deux cas représentés, nous avons bien une droite qui se forme vers les hautes températures, confirmant que la pression calculée est bien une pression de vapeur en équilibre thermodynamique avec sa phase liquide sur toute la plage de température pour laquelle la linéarité de la courbe est vérifiée.

I.A.3 Ecarts à la pression de vapeur saturante du solvant : produits de décomposition et cinétique de vaporisation.

Ecarts observés.

En observant les pressions de vapeurs déterminées à T_{\max} à partir des essais en cellule fermée, nous avons remarqué que certaines valeurs étaient au-dessus et d'autres en dessous des valeurs que nous attendions. La Figure 50 compare la pression de vapeur déterminée à partir de l'essai en cellule fermée et celle calculée à partir de la relation de Clapeyron. La pression calculée tient compte de la dilution selon la loi Raoult.

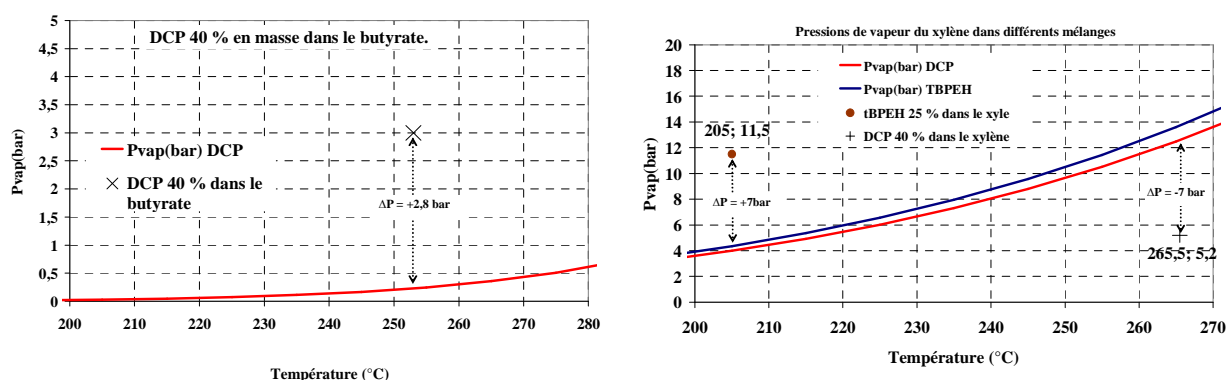


Figure 50 : Comparaison des pressions de vapeurs théorique (courbes) et mesurée (points).

Prenons le cas de la solution DCP à 40 % dans le butyrate. La Figure 50 montre clairement que la pression de vapeur mesurée est largement supérieure à la pression de vapeur du solvant telle que nous l'avons calculée. Nous avons d'ailleurs sélectionné ce solvant pour sa faible pression de vapeur même pour des températures supérieures à 200 $^{\circ}\text{C}$. Si la pression de vapeur mesurée est supérieure à la pression de vapeur du solvant, le plus probable est que les vapeurs que nous mesurons sont issues essentiellement des produits de décomposition du DCP et non pas du solvant. Les discussions que nous proposerons dans la suite (IV page 131) permettront de conforter ce premier résultat en ce qui concerne les produits de décompositions du DCP.

La solution de tBPEH 25 % dans le xylène présente, comme dans le cas du DCP dans le butyrate, une pression de vapeur supérieure à la pression de vapeur saturante du solvant dilué. Là encore, nous sommes tentés de dire qu'une partie de la pression de vapeur vient des produits de

décomposition de tBPEH. En effet, parmi ses produits de décomposition, figurent le tert-Butanol et l'Heptane, produits fortement volatils (températures d'ébullition respectives 83 °C et 98 °C à pression atmosphérique).

Le second cas, plus problématique, est celui de la solution DCP dans le xylène. Solution dans laquelle nous nous attendions à une forte pression de vapeur à cause de la forte volatilité du solvant par rapport au butyrate. En effet, notre mesure corrigée des incondensables nous indique une pression de vapeur de 5,2 bar alors qu'à cette température (environ 260 °C) la pression de vapeur de xylène devrait être d'environ 12,5 bar. Il est donc possible et même probable que la fin de la réaction ($\dot{T}_{\max} \approx 30^{\circ}\text{C}/s$; $\dot{P}_{\max} \approx 10\text{bar}/s$) soit trop rapide pour que la cinétique de vaporisation puisse suivre. C'est un élément qui rend toute modélisation de la vaporisation au turnaround périlleuse.

Elimination des autres hypothèses.

Les essais en cellule fermée sont les plus faciles à interpréter du point de vue thermique. Nous n'avons pas réalisé plusieurs essais de même type pour évaluer la reproductibilité des mesures. Mais nous pouvons comparer les résultats obtenus en cellule fermée avec ceux obtenus lors des essais en maquette fermée (que nous interpréterons plus en détail plus tard) lorsqu'aucune déperdition thermique n'a été décelée. Pour quelques solutions, nous avons comparé la température maximale et la pression de vapeur calculée en cellule fermée et en maquette fermée (Tableau 6).

Solutions	Tmax (°C)		Pvap déterminée d'après l'expérience (bar)	
	Valeur moyenne	Ecart	Valeur moyenne	Plage
tBPEH 25 % dans le xylène	205,0	±1,0	11,0	± 0,5
DCP 40 % dans le butyrate	253,0	± 2,0	3,0	± 1,0
DCP 40 % dans le dodécane	242,0	± 2,0	4,0	± 1,0
DCP 40 % dans le xylène	266,0	± 2,0	5,0	± 1,5

Tableau 6 : Comparaisons des essais en cellule fermée et en maquette fermée – Tmax et Pv

Les thermocouples du VSP donnent une température au mieux à ± 2 °C. D'un essai à l'autre, Tmax reste sur une plage de ± 2,0 °C. Nous pouvons donc conclure que les essais sont assez reproductibles. Mais au niveau de la pression de vapeur calculée, la plage est assez grande : $P_{\text{vap}}(T_{\max})$ peut avoir une plage de ± 1,5 bar. Cependant, cette plage ne suffit pas à expliquer tous les écarts observés, notamment les cas où la pression de vapeur obtenue est inférieure à la pression de vapeur calculée théoriquement. Nos calculs pourraient également être perturbés par une pression de

vapeur qui subsisterait à T_{end} . Mais à 30 °C, la pression de vapeur du xylène par exemple, n'est que de 14 mbar. Le retard à l'évaporation est donc la seule explication qui nous semble plausible.

Conclusion sur l'analyse des essais en cellule fermée.

Les essais en cellule fermée nous ont permis de faire un premier classement des systèmes chimiques quant à la quantité de vapeur qu'ils produisent. Nous pouvons résumer un classement des solutions suivant la Figure 51.

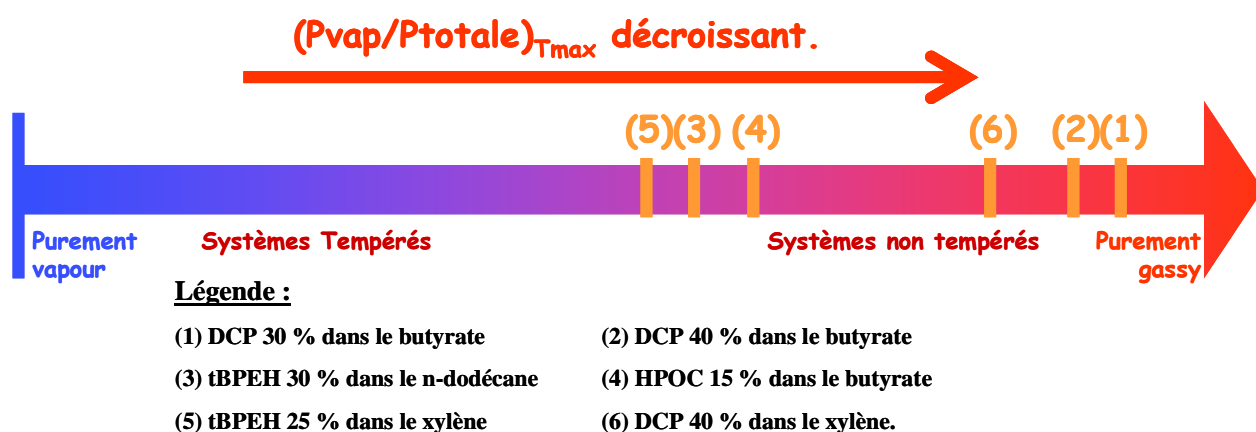


Figure 51 : Essais en cellule fermée - Classification des solutions selon le taux de vapeur dans la pression totale à T_{max} .

L'étude des essais en cellule fermée nous montre que la solution de DCP pourrait être la plus proche du pur gassy et que les autres seraient plus hybrides. La confrontation des pressions de vapeurs déterminées expérimentalement et celle des solvants attendues à T_{max} a révélé deux types d'écarts :

- Un déficit de pression de vapeur que nous attribuons à un retard à la vaporisation et à une faible quantité de produits de décomposition vaporisables (observé avec les solutions de DCP dans le xylène).
- Un excédent de pression de vapeur que nous attribuons à des produits de décomposition vaporisables (observé avec les solutions de DCP dans le butyrate et celles de tBPEH dans le xylène).

Si cette analyse se confirmait, les essais en cellule fermée pourraient être un moyen d'investigation de ces phénomènes. Mais pas forcément de la sensibilité d'un blowdown à la présence de vapeur. Les essais en cellule ouverte sont nécessaires pour cela et complémentaires aux essais en cellule fermée.

I.B Etude des essais en cellule ouverte.

Les mesures en cellule fermée nous ont donné des instantanés sur les pressions respectives de vapeur et de gaz incondensables à T_{\max} . Mais ces pressions correspondent à des quantités vaporisées limitées ($\sim 60 \text{ cm}^3$). Selon la pression initiale à laquelle ils sont réalisés, les essais en cellule ouverte peuvent donner lieu à une quantité vaporisée bien plus importante, et permettre à cette vaporisation d'exercer son effet sur la température maximale atteinte durant l'emballlement. Les essais en cellule ouverte sont donc une façon de mesurer l'effet de la vaporisation sur la cinétique de la réaction et la sensibilité de cet effet à la pression ambiante dans l'enceinte de confinement. Ce sont des considérations de cet ordre qui se cachent derrière les diagrammes de décisions du DIERS (FAI ; Leung 2003).

I.B.1 Sensibilité de la cinétique à la vaporisation.

Dans un essai en cellule ouverte, non seulement le volume offert à la phase vapeur est élevé, mais la phase vapeur produite se condense au niveau des nombreux points froids de l'enceinte (ciel gazeux, parois froides), ce qui diminue la pression de vapeur et entretient l'évaporation. Cette consommation de vapeur joue un rôle analogue à l'évacuation à travers l'évent lors d'un blowdown. L'une comme l'autre consomme de l'enthalpie et abaisse la température maximale si cette consommation d'enthalpie devient notable. Les essais en cellule ouverte sont donc susceptibles de nous donner une information qualitative non pas sur la fraction instantanée de vapeur (essais en cellule fermée), mais sur l'influence de cette vaporisation sur la cinétique d'un blowdown. Par ailleurs, l'évaporation à la surface d'un liquide est un phénomène lent comparé à une ébullition. Modifier la pression initiale d'azote permet de déplacer la température d'ébullition, donc la cinétique¹¹ de vaporisation. Mesurer les variations de T_{\max} (et/ou \dot{T}_{\max}) avec la pression ambiante est donc une façon de quantifier l'influence de la vaporisation sur le bilan thermique. Pour les systèmes non tempérés, les essais en cellule fermée fournissent la vitesse maximale de montée en pression $(dP/dt)_{\max}$ et la température à laquelle cette vitesse est atteinte. Ces données sont directement utilisées pour le dimensionnement des événements.

¹¹ Nous retrouvons là l'idée évoquée précédemment que l'écart à l'équilibre thermodynamique entre le liquide et la vapeur est important pendant un emballlement de réaction.

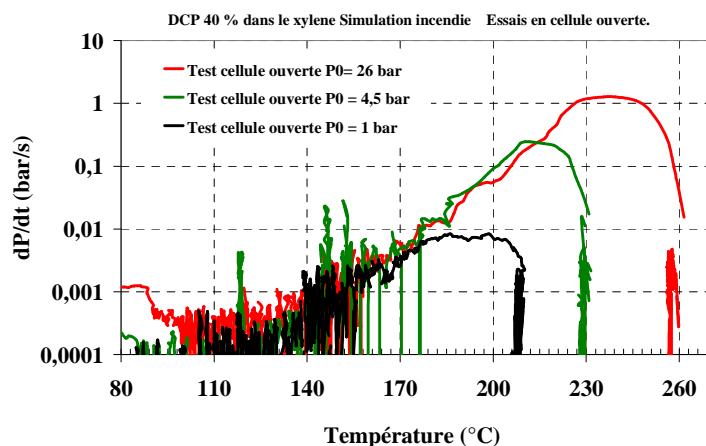


Figure 52 : Essais en cellule ouverte – Effet de la pression initiale sur la cinétique, cas de DCP 40 % dans le xylène.

La Figure 52 illustre, pour l'exemple de la solution de DCP 40 % dans le xylène, l'effet possible de la pression initiale sur le déroulement d'un essai en cellule ouverte : la température maximale, la vitesse maximale de montée en température et la température à laquelle cette vitesse est atteinte sont considérablement modifiées. C'est l'effet de la vaporisation sur le déroulement de la réaction. Pour évaluer cette influence sur chacune des solutions testées, nous avons représenté les évolutions de 3 paramètres (T_{\max} , $(dT/dt)_{\max}$ et $(dP/dt)_{\max}$) lors de ces essais en cellule ouverte (Figure 53).

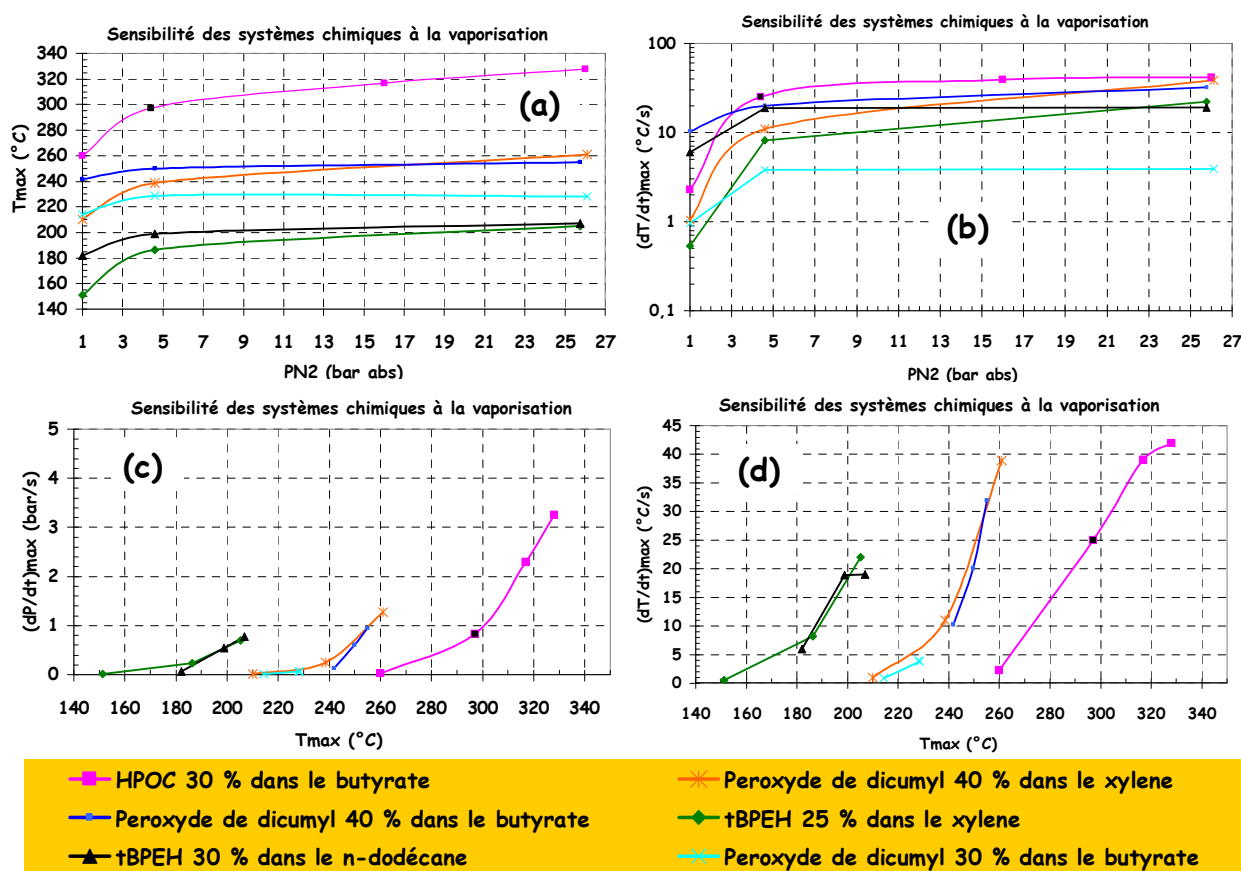


Figure 53 : Essais en cellule ouverte – Sensibilité des systèmes chimiques à la vaporisation.

La Figure 53 montre que toutes les solutions testées sont sensibles à la vaporisation pour $P(N_2) \leq 4,5$ bar. Certains systèmes deviennent presque insensibles au-delà (DCP dans le butyrate, tBPEH dans le dodécane) alors que d'autres restent sensibles jusqu'à 26 bars (HPOC dans le butyrate, tBPEH et DCP dans le xylène). La sensibilité peut donc venir soit du solvant, soit des produits de décomposition. Pour tenter d'évaluer la sensibilité globale, nous avons représenté sur la Figure 54 l'augmentation de la température maximale avec la pression initiale ($T_{\max}(26\text{bar}) - T_{\max}(1\text{bar})$).

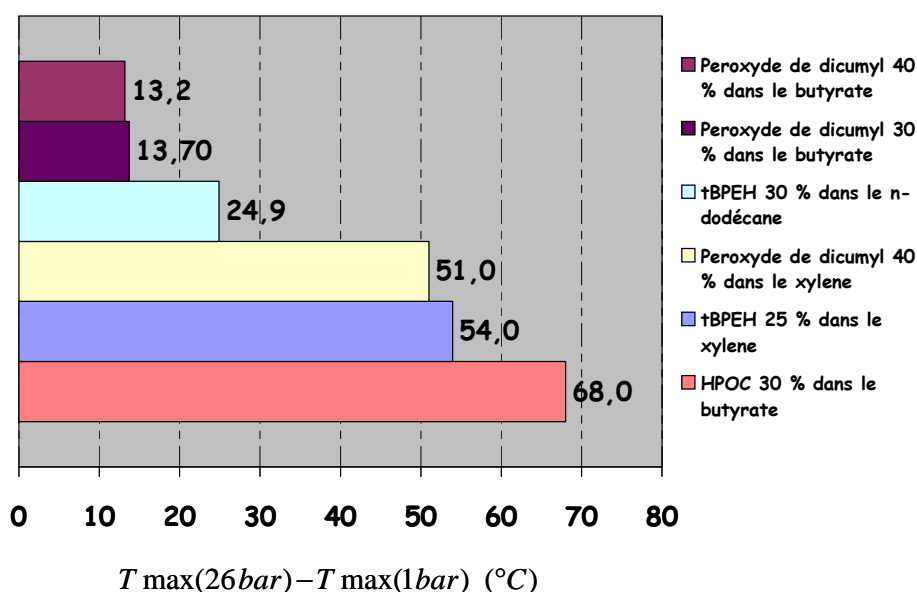


Figure 54 : $T_{\max}(26\text{bar}) - T_{\max}(1\text{bar})$ pour les solutions testées en cellule ouverte.

Dilués dans des solvants peu volatils (le butyrate et le dodécane), les deux nouveaux peroxydes testés (DCP et tBPEH) sont très proches du pur gassy car peu sensibles à la vaporisation. L'un des buts de notre étude était de trouver des systèmes chimiques proches du pur gassy, il est pratiquement atteint ici. Cependant, leur sensibilité à la vaporisation, bien que très faible, n'est pas nulle. Il persiste en effet une différence de 13 à 25 °C sur les températures maximales. Cette sensibilité à la vaporisation se manifeste essentiellement pour des pressions initiales inférieures à 4,5 bar. Au-delà, elle devient faible voire nulle.

Mais lorsqu'on les dilue dans un solvant plus volatil (ici le xylène), leur sensibilité à la vaporisation est considérablement augmentée (différences de T_{\max} autour de 50 °C !). C'est exactement l'effet que nous recherchions en réalisant ces dilutions. Et cette fois, la sensibilité continue à se manifester de façon notable même à des pressions initiales supérieures à 4,5 bar.

Ainsi nous disposons de systèmes proches du pur gassy et de systèmes très hybrides. Nous avons donc deux couples qui nous permettront d'observer en quoi la vaporisation modifie le déroulement d'un blowdown, toutes choses égales par ailleurs.

HPOC dans le butyrate constitue un cas particulier. En effet, ce système présente une très forte sensibilité à la vaporisation alors le peroxyde est dissout dans un solvant peu volatil (en dehors d'une faible quantité de cumène). Cette sensibilité est due soit au cumène, soit aux produits de décomposition, probablement aux deux.

I.B.2 Conclusion sur l'étude de la sensibilité des systèmes chimiques à la vaporisation.

Les classements issus des deux approches (cellule fermée - cellule ouverte) sont différents. Les essais en cellule ouverte nous indiquent que tBPEH comme DCP peuvent passer de (presque) pur gassy à nettement sensibles à la vaporisation. Les essais en cellule fermée nous indiquent que certains produits de la décomposition de tBPEH et de DCP sont vaporisables (en faible quantité dans le cas de DCP qui génère du gaz en très grande majorité). Le DCP est donc un meilleur cas d'école que tBPEH.

HPOC génère des produits vaporisables à peu près comme tBPEH. Mais il est plus sensible à la vaporisation alors qu'il est dilué dans le butyrate. Ce qui laisse à penser qu'il peut s'agir d'un effet du cumène. C'est en tout cas un peroxyde qui répond moins bien à notre attente que les deux autres.

La classification que nous venons de réaliser est basée sur des essais en cellule ouverte et en simulation incendie car généralement plus complets. Dans la suite, nous allons considérer que cette classification reste valable en scénario adiabatique.

I.C Classification des solutions selon les méthodes DIERS : le diagramme de décision VSP (Leung 2003).

Les essais calorimétriques réalisés nous permettent d'appliquer la procédure de classification proposée par **Leung (2003)** dans un diagramme de décision (voir en annexe). Cette procédure est celle qu'un utilisateur classique du VSP suivrait pour le dimensionnement des événements (méthodologie DIERS "classique"). Dans l'application de la procédure, nous allons toujours considérer que la pression maximale atteinte lors des essais en cellule fermée n'autorise pas une retenue totale de la pression dans l'enceinte ("*total pressure containment*"). Dans tous les essais en cellule fermée, la pression finale après refroidissement est supérieure à la pression initiale (pression atmosphérique). D'après la procédure, tous les systèmes testés sont donc gassy ou hybride. Ce sont donc les essais

en cellule ouverte et leur comparaison avec les essais en cellule fermée qui vont permettre de discriminer ces deux catégories.

I.C.1 Deux exemples : DCP 40 % en masse dans le butyrate et dans le xylène.

La procédure recommande de comparer les températures maximales atteintes lors de l'essai en cellule ouverte à P_{set} (T_{final}) et celle lors de l'essai en cellule fermée (T_{max}).

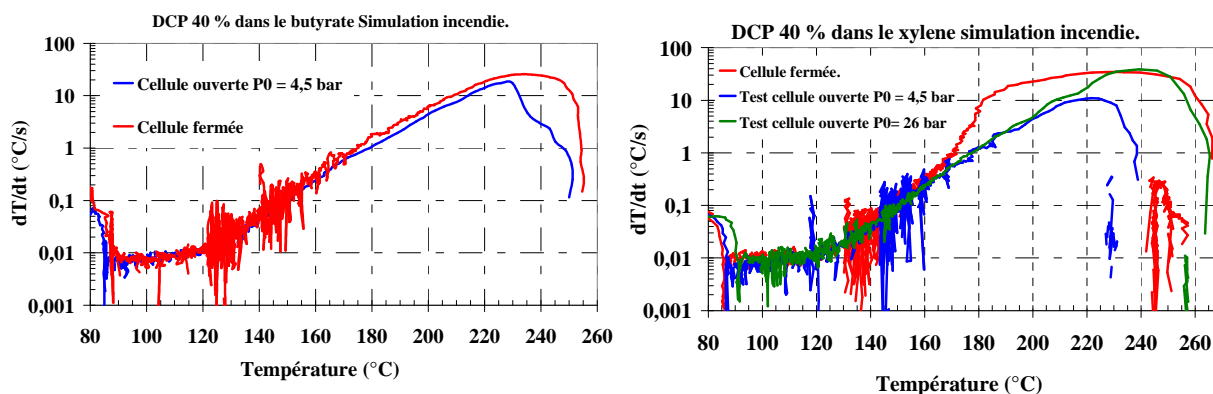


Figure 55 : DCP 40 % en masse – comparaison test en cellule fermée et test en cellule ouvert

Pour la solution DCP 40 % dans le butyrate, la comparaison des essais montre une légère différence entre T_{final} et T_{max} (de l'ordre de 4 °C, voir Figure 55). De notre point de vue, cette différence est dans la limite de reproductibilité de l'installation VSP. Nous considérons donc que dans le cas de cette solution, nous avons bien $T_{final} = T_{max}$. De plus, les deux courbes semblent bien similaires durant l'emballlement jusqu'au turnaround. La courbe correspondant à l'essai en cellule ouverte semble s'écarter de celle de l'essai en cellule fermée après le maximum de l'emballlement. Ceci est probablement dû à une sortie de matière à cet instant mais ne devrait avoir aucune influence sur la nature du système chimique. Compte tenu de tous ces éléments, nous concluons que le système DCP 40 % dans le xylène est classé gassy par le diagramme de décision VSP.

Dans le cas de la solution DCP 40 % dans le xylène il est assez aisé de voir que $T_{final} < T_{max}$. Dans la Figure 54, on peut voir que la courbe correspondant à l'essai en cellule fermée à une allure assez atypique. Mais en la comparant à un essai en cellule ouverte à P_{MAP} (qui se rapproche le mieux d'un essai en cellule fermée au niveau de l'évolution de la température), nous voyons que dans les deux cas, la vitesse maximale de montée en température et la température maximale sont les mêmes. Il semble donc que lors de l'essai en cellule fermée, un évènement inattendu (emballement hétérogène au niveau d'un point surchauffé ?) ait accéléré l'emballlement à une température relativement basse, mais que cela n'a pas modifié le bilan enthalpique global. Si nous comparons les essais en cellule ouverte, nous constatons que les deux courbes sont bien similaires dès l'initiation de l'emballlement.

L'ensemble de ces remarques nous conduit à considérer la solution comme un hybride suivant le diagramme de décision VSP.

I.C.2 Synthèse sur les autres solutions.

La classification des solutions est synthétisée dans le Tableau 7.

Solution réactionnelle	T_{\max}	$T_{\max}-T_{\text{final}}$	Classification selon la procédure de Leung (2003)
DCP 30 % dans le butyrate	230 °C	0 °C	Gassy
DCP 40 % dans le butyrate	255 °C	4 °C	Gassy (voire légèrement hybride)
tBPEH 30 % dans le n-dodécane	205 °C	6 °C	Gassy (voire légèrement hybride)
tBPEH 25 % dans le xylène	206 °C	16 °C	Hybride
DCP 40 % dans le xylène	265 °C	28 °C	Hybride
HPOC 30 % dans le butyrate	-	-	Hybride ¹² .

Tableau 7 : Classification des systèmes réactionnels selon la méthodologie DIERS.

La classification VSP tend à conforter nos conclusions quant à la nature des systèmes chimiques testés.

- Les solutions DCP dans le butyrate et tBPEH dans le n-dodécane sont les plus proches du pur gassy. C'est ce que nous recherchions.
- Les solutions de tBPEH et DCP dans le xylène sont plus nettement hybrides. La sensibilité à la vaporisation est encore plus nette pour le DCP qui monte à $T_{\max} = 265$ °C que pour tBPEH qui ne monte qu'à 206 °C. C'est là aussi un des résultats que nous visions : rendre les systèmes plus sensibles à la vaporisation en utilisant un solvant plus volatil.
- L'effet du solvant est perceptible dans le cas des solutions de DCP 40 %. En effet, en passant du butyrate au xylène (beaucoup plus vaporisable), le système change complètement de comportement.

Conclusion sur la caractérisation des systèmes réactionnels.

L'analyse des essais calorimétriques nous a permis de mettre en évidence une solution très proche du pur gassy (DCP dans le butyrate), sa variante très sensible à la vaporisation (DCP dans le xylène) et une solution intermédiaire (tBPEH dans le xylène). Le diagramme de décision VSP donne des conclusions proches de notre analyse de la sensibilité des systèmes chimiques à la vaporisation. Il resterait éventuellement à vérifier si la cinétique est sensible à la pression, indépendamment de la vaporisation. Mais ce sujet ne nous concerne pas directement ici.

¹² Résultat obtenu par L. Véchoy en suivant la procédure RSST (cellule ouverte) car pour des raisons de limitations techniques de l'installation, il n'avait pas pu faire des essais en cellule fermée avec cette solution.

Maintenant que nous avons une idée assez avancée du degré d'hybridité de chacune des solutions étudiées, nous pouvons entamer l'étude de leur comportement en maquette. Mais avant d'en arriver là, il nous faut discuter de la légitimité de l'usage de la maquette en similitude avec ces systèmes chimiques et de celui des essais calorimétriques pour le dimensionnement des événements.

II Evaluation de la vitesse de production de gaz ($\dot{n}_{g,max}$) : comparaison des méthodes.

Théoriquement, pour les systèmes non tempérés, il est possible d'évaluer $\dot{m}_{g,max}$ (donc $\dot{n}_{g,max}$) en vue de réaliser des calculs d'événement aussi bien à partir d'essais en cellule ouverte que d'essais en cellule fermée. Dans la littérature, il est parfois déconseillé d'utiliser des essais en cellule fermée (surtout pour les systèmes hybrides et les purs gassy) à cause de l'absorption des gaz dans la phase liquide (**Etchells et al. 1998a et 1998b**). Nous allons reprendre des informations à ce propos issues d'essais réalisés au HSL, nous compléterons avec l'exploitation de nos propres mesures avant de situer les deux méthodes par rapport aux conditions prévisibles d'un blowdown industriel.

II.A Etude HSL (Etchells et al. (1998b)).

Avec une solution de tBPEH 20 % en masse, **Etchells et al. (1998b)** ont présenté des calculs d'événements à partir de données calorimétriques issues d'essais en cellule fermée. En les comparant à des résultats issus d'un réacteur pilote muni d'un événement¹³, ils ont montré que les calculs DIERS pour un système purement gassy s'appuyant sur des vitesses de production de gaz mesurées en cellule fermée (Phi-Tec) conduisaient à une sous-estimation des tailles d'événements. Ils ont observé que les essais en calorimétrie isotherme et en réacteur 1,5 L ouvert indiquaient une production d'une mole de CO₂ pour une mole de peroxyde, alors que la pression maximale observée en cellule fermée correspondait à une quantité moindre. Ils ont recalculé les débits de production de gaz avec les mêmes essais en cellule fermée, mais à partir d'une vitesse évaluée en tenant compte de dT/dt et de l'hypothèse 1 mole de gaz/mole de peroxyde¹⁴. Les valeurs ainsi obtenues leur ont semblé bien plus représentatives et conduisaient à un dimensionnement conservatif (voir Figure 56).

¹³ Réacteur de 340 L dont la paroi est maintenue à 95 °C, Pset = 2 bar.

¹⁴ C'est du moins notre interprétation de leur texte.

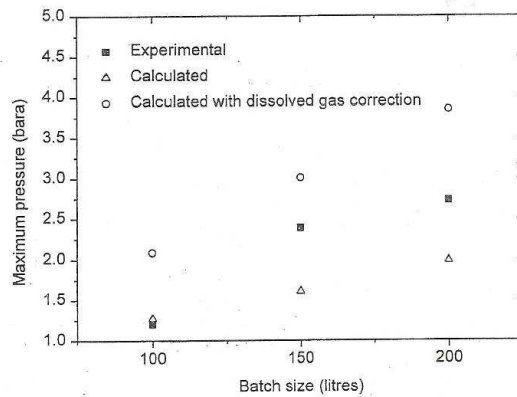


Figure 56 : Calculs d'événements à partir d'essais calorimétriques en cellule fermée (Etchells et al. 1998b)

Etchells et al. (1998b) postulent que la vitesse de production de gaz mesurée par un essai en cellule ouverte avec une pression d'inerte soigneusement choisie peut être plus proche de celle qui serait obtenue pendant un blowdown que celle obtenue à partir d'un essai en cellule fermée.

Hare et Adams (2001) reprennent les mêmes données et y ajoutent des calculs DIERS réalisés sur la base d'essais en cellule ouverte. Les calculs présentés supposent un écoulement diphasique homogène (voir Figure 57).

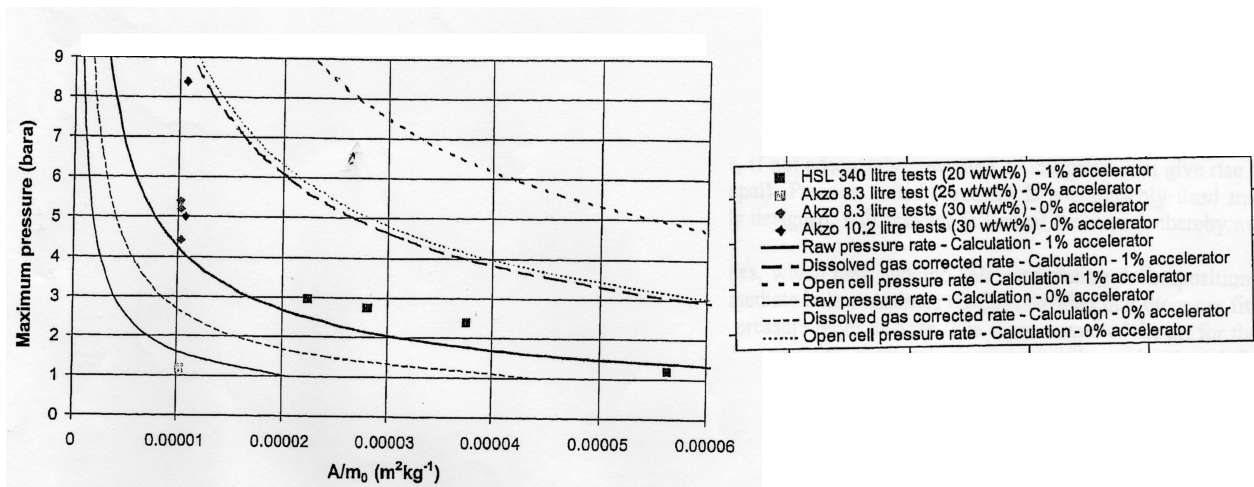


Figure 57 : Calculs d'événements à partir d'essais calorimétriques en cellule ouverte (Hare et Adams 2001)

Il y apparaît que :

- Les essais en cellule fermée conduisent à une évaluation non conservative ;
- Il existe un facteur 2 à 6 entre les essais en cellule ouverte et les essais en cellule fermée ;
- L'exploitation des essais en cellule fermée corrigée des gaz dissous se situe entre les deux et conduit à des aires d'événement majorantes et réalistes.
- Les essais en cellule ouverte conduisent à des aires d'événement encore plus majorantes, mais sans l'être excessivement (un facteur de 4 avec les résultats expérimentaux).

Il est donc conseillé d'utiliser les essais en cellule ouverte. Mais nous avons montré précédemment que, pour ces derniers, les cinétiques observées peuvent dépendre de la pression initiale dans l'enceinte de confinement. La question générale qui se pose est donc de pouvoir déterminer quel est l'essai calorimétrique à considérer pour réaliser le dimensionnement des événements dans le cas de systèmes non tempérés.

Dans le cadre de notre étude, les différentes modifications réalisées sur l'installation VSP2 nous ont permis de réaliser des essais en cellule fermée pour tous les systèmes chimiques testés. Nous pouvons donc ici proposer une étude sur leur comparaison.

II.B Analyse de nos essais calorimétriques.

La vitesse de production de gaz, déterminée à partir d'un essai calorimétrique :

$$\dot{n}_{g,\max} (\text{mol} / \text{mol} / \text{s}) = \frac{1}{n_t} * \frac{V}{R.T} \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\max} \quad \text{soit} \quad \dot{m}_{g,\max} (\text{kg} / \text{kg} / \text{s}) = \frac{1}{m_t} * \frac{M_{wg}.V}{R.T} \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\max}$$

Avec $V = V_e$ et $T = T_e$ pour un essai en cellule ouverte, et $V = \text{volume du ciel gazeux}$ et T pris aux paroxysme de la réaction pour un essai en cellule fermée.

II.B.1 Application à un système proche du pur gassy : DCP 40 % dans le butyrate.

Le calcul calorimétrique de la vitesse spécifique maximale de production de gaz est présenté dans la Figure 58.

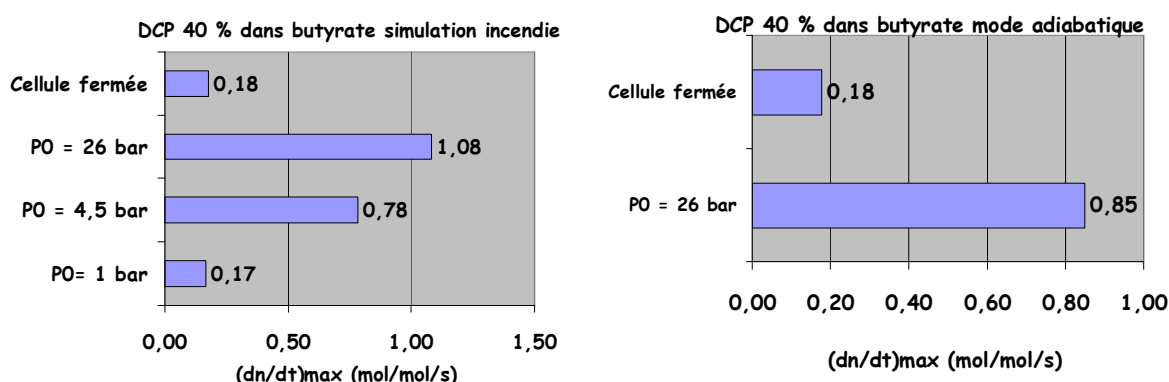


Figure 58 : Evaluation calorimétrique de la vitesse de production de gaz dans le cas de DCP 40 % dans le butyrate.

La Figure 58 montre d'abord que, même pour un système proche du pur gassy, la vitesse de production de gaz évaluée en cellule ouverte dépend de la pression initiale dans l'enceinte de confinement. En effet, en augmentant la pression initiale de la pression atmosphérique à 4,5 bar, la vitesse est multipliée par 4,6 (en simulation incendie). Puis la sensibilité diminue puisque entre 4,5 et 26 bar, le rapport de $\dot{n}_{g,max}$ n'est plus que de 1,4. Cette sensibilité de $\dot{n}_{g,max}$ évaluée à partir de tests en cellule ouverte est cohérente avec la sensibilité de la température maximale avec la pression ambiante (Figure 53 et Figure 54).

La Figure 58 montre que l'évaluation de $\dot{n}_{g,max}$ par un test en cellule fermée est particulièrement faible. En effet, elle est plutôt proche d'un essai en cellule ouverte à pression atmosphérique, et entre un essai en cellule fermée (et un essai en cellule ouverte sous 26 bar, le rapport des $\dot{n}_{g,max}$ est de 6 en simulation incendie et de 4,8 en mode adiabatique). Ceci est d'autant plus surprenant que ces deux essais sont généralement ceux qui sont le plus proches du point de vue cinétique (en terme de vitesse de montée en température). Il y a donc un problème de l'estimation de la vitesse production de gaz par un essai en cellule fermée.

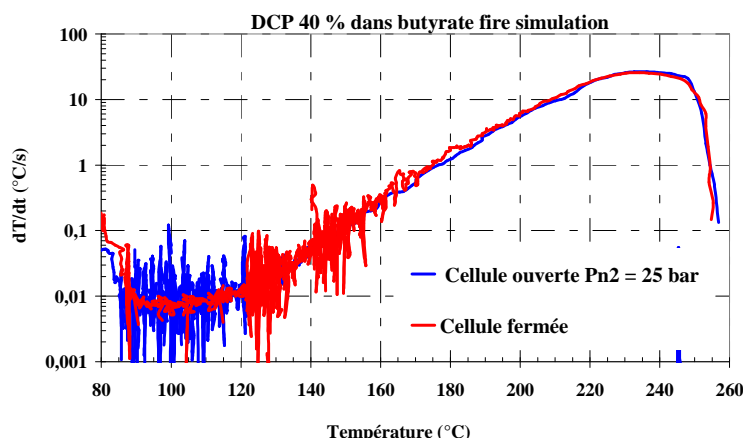


Figure 59 : DCP dans le butyrate - Comparaison cellule ouvert à 26 bar / cellule fermée.

En effet, dans ce cas, il n'est pas possible d'attribuer cette diminution à un effet de la vaporisation sur la cinétique de décomposition (Figure 59). Il n'est pas non plus possible de l'attribuer à l'incertitude sur la température T_e ¹⁵ en cellule ouverte. Dans tous les cas, elle ne représenterait qu'un facteur de 1,3 loin du rapport 5 à 6 observé entre la cellule ouverte et la cellule fermée. La seule explication possible à cette diminution de la vitesse de production de gaz à partir d'essai en cellule fermée est l'absorption de gaz dans la phase liquide. Ce phénomène réduit la quantité de gaz qui participe à la pressurisation du réacteur et donc indirectement la violence de la réaction.

¹⁵ Généralement, nous avons pris T_e proche de la température ambiante (30 °C soit 303 K) alors que quelques mesures ponctuelles ont montré que localement, la température T_e pouvait atteindre les 100 °C soit 373 K.

II.B.2 Application à deux systèmes sensibles à la vaporisation : DCP 40 % et tBPEH 25 % dans le xylène.

La Figure 60 représente les vitesses maximales de production de gaz pour les systèmes les plus hybrides au sens de la sensibilité de la température maximale à la pression ambiante (I.B).

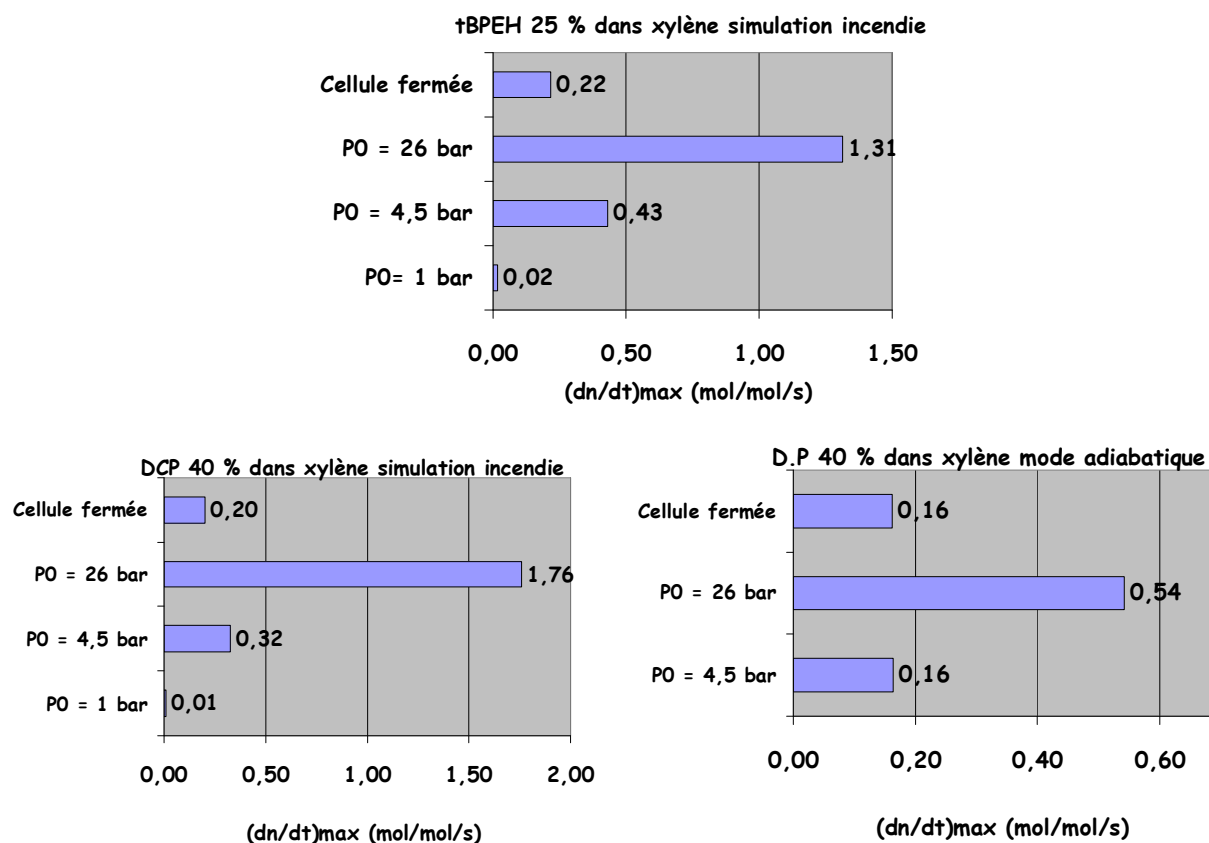


Figure 60 : Essais calorimétriques – comparaison cellule fermée / cellule ouverte pour les systèmes hybrides.

Les systèmes DCP et tBPEH dans le xylène sont les plus hybrides des systèmes testés du point de vue de la sensibilité de la cinétique (T_{max}) à la vaporisation. La Figure 60 montre que, entre le test en cellule ouverte réalisé avec une pression initiale égale à la pression atmosphérique et celui réalisé avec une pression initiale de 4,5 bar, $\dot{n}_{g,max}$ est multipliée par 32 (par 25 pour tBPEH 25 % dans le xylène). Entre les essais à 4,5 bar et à 26 bar, la vitesse maximale de production de gaz est encore multipliée par 5,4 en simulation incendie et par 3,3 en mode adiabatique pour la solution de DCP dans le xylène. Pour tBPEH dans le xylène elle est multipliée par 3 (en simulation incendie). Dans les deux scénarios, la variation est bien plus grande que celle observée sur la solution DCP dans le butyrate. Tout cela est bien cohérent avec le classement des systèmes établi à partir de la sensibilité de T_{max} à la pression ambiante. Lorsque la pression initiale est supérieure à 4,5 bar, la variation est un peu moins importante pour tBPEH, que dans le cas de DCP, certainement à cause du fait que

dans le cas de tBPEH, les températures maximales atteintes (autour de 200 °C au plus) sont plus faibles que dans le cas de DCP (autour de 250 °C).

Entre les essais en cellule fermée et les essais en cellule ouverte, la Figure 60 montre encore qu'il existe un écart dans la vitesse maximale de production de gaz. Ainsi, prenant le cas d'un essai en cellule fermée pour le système DCP dans le xylène en simulation incendie, sa vitesse maximale de production est 8,7 fois plus faible par rapport au même essai en cellule ouverte sous 26 bar. En mode adiabatique, ce rapport est ramené à 3,3. Pour la solution de tBPEH dans le xylène en simulation incendie, le rapport est de 6,1. Pour les deux solutions, comme pour DCP dans le butyrate, il n'est pas possible d'attribuer cet écart à un effet thermique, car de ce point de vue, les essais en cellule ouverte sous 26 bar et en cellule fermée demeurent similaires (Figure 61). La dissolution de gaz en phase liquide semble être la seule explication plausible à ces écarts.

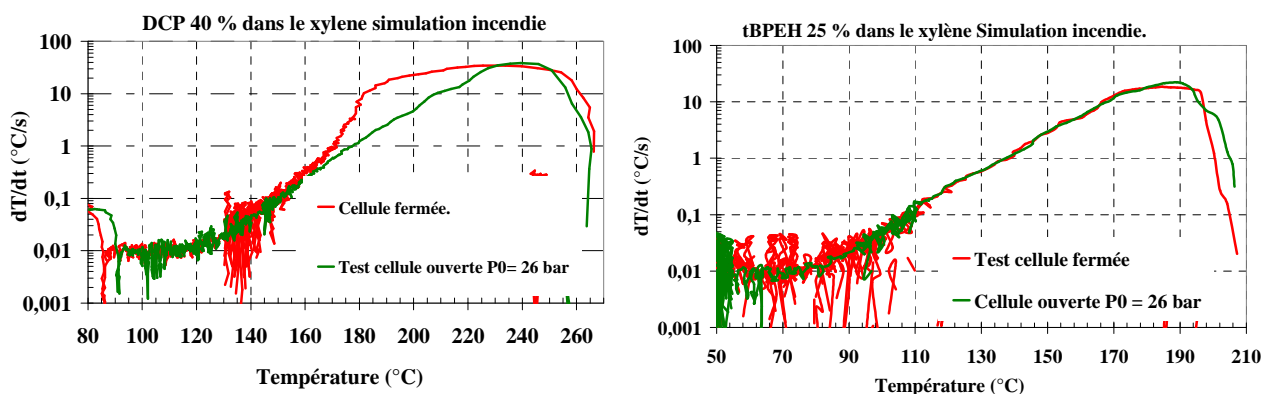


Figure 61 : DCP et tBPEH dans le xylène - Comparaison cellule ouvert à 26 bar / cellule fermée.

II.C Discussion sur les quantités de gaz absorbé.

L'essai en cellule fermée donne lieu à une absorption de gaz dans la phase liquide cela pourrait induire des sous dimensionnements. L'absorption dépend à la fois de la pression et de la température. Cependant, un réacteur réel peut également avoir un comportement similaire :

- S'il n'est pas muni d'une respiration, il se comporte comme une cellule fermée tant que l'évent ne fonctionne pas.
- S'il est muni d'une respiration, la phase de pressurisation commence lorsque cette dernière devient insuffisante. Pendant cette phase, et surtout si la détente à l'ouverture n'est pas importante et que le système chimique en emballement n'est pas tempéré, le comportement d'un réacteur peut également s'apparenter à une cellule fermée (réacteur sous haute pression de gaz produit par la réaction).

- Au turnaround, la pression est essentiellement due au gaz incondensable (même si nous avons vu que la pression de vapeur peut prendre une part non négligeable dans la pression totale). Si la loi de Henry s'applique, il y a possibilité de dissolution importante de gaz dans la phase liquide.

Dans ces conditions, une absorption de gaz dans la phase liquide peut se produire même dans le réacteur. De ce point de vue, les essais en cellule ouverte doivent être surdimensionnants car ils éliminent toute absorption de gaz dans la phase liquide à cause du grand volume libre offert. Pour évaluer l'absorption de gaz en phase liquide, nous aurions pu utiliser les lois de type loi de Henry. Mais ces lois ne sont applicables que dans les cas où les gaz sont dilués. Dans notre cas, la pression partielle de gaz est très importante dans la pression totale (en cellule fermée). Nous ne pouvons donc pas appliquer ce genre de loi. Pour tenter d'évaluer l'absorption de gaz dans les différents solvants, nous avons mis à profit la mesure de gaz évacuée que nous avons installée sur la maquette. En effet, à partir de la pression finale après refroidissement d'un essai en cellule fermée, en considérant que le volume libre n'a pas varié (50 % du volume de la cellule), nous pouvons calculer la quantité de gaz produite par unité de masse de solution réactionnelle. La mesure de gaz total évacué en configuration maquette nous donne aussi la même information. La comparaison entre les deux nous indique la fraction absorbée dans la phase liquide.

Prenons le cas de la solution de DCP 40 % dans le butyrate en simulation incendie. D'après l'essai en cellule fermée ($P_{\text{end}} - P_0$), la décomposition produit environ **0,7 mol de gaz** (le méthane) par mole de peroxyde. Les mesures en maquette indiquent que cette production est plutôt de **1,6 mol** de méthane par mol de solution (cas de l'essai C1 ayant donné lieu à une perte de masse nulle avant le turnaround), soit plus du double de la production de gaz obtenue à partir de l'essai en cellule fermée (0,9 mol de gaz par mole de peroxyde est absorbé dans le liquide). Quant à la solution de **DCP dans le xylène**, l'essai en cellule fermée donne une production de méthane de **0,6 mol/mol de peroxyde**. La mesure en maquette donne une production de **1,3 mol/mol** (cas de l'essai F4), soit une différence de **0,7 mol de méthane par mol de peroxyde**. Pour la solution de tBPEH dans le xylène, l'essai en cellule fermée indique une production de gaz e **0,3 mole de CO₂ (gaz majoritaire) par mol de tBPEH**. La maquette indique plutôt **1,5 mol/mol (cas de l'essai D1)**, soit une différence de **1,2 mol/mol !**

Conclusion sur les méthodes d'évaluation de $\dot{n}_{g,max}$.

La comparaison des essais en cellule ouverte montre que, selon la pression initiale, la sensibilité des systèmes chimiques à la vaporisation induit des écarts dans les vitesses maximales de production de gaz mesurées. Il faut donc utiliser un essai approprié au risque de sous-estimer ou de surestimer cette vitesse. Toutefois, plus ce système est proche du pur gassy, plus les écarts sont faibles et plus les erreurs induites peuvent être négligeables. Mais pour les systèmes présentant une forte sensibilité à la vaporisation, la sélection est plus cruciale : la vitesse maximale de production de gaz peut être multiplié ou divisée par 130 entre deux essais calorimétriques ! La sensibilité des essais en cellule ouverte à la pression ambiante est donc un bon moyen de tester la présence de vapeur et son influence lors de la décomposition d'un système chimique. En effet, les variations des trois grandeurs observées (T_{max} , \dot{T}_{max} et $\dot{n}_{g,max}$) sont cohérentes entre elles. Il paraît raisonnable de penser que ces effets traduisent au moins qualitativement (voire semi quantitativement) l'effet de la vaporisation qui aurait lieu lors d'un blowdown réel, la condensation aux parois jouant un rôle analogue au flux de vapeur évacué à travers une ligne d'évent.

Les essais en cellule fermée sont un bon moyen de vérifier si la réaction produit effectivement des gaz incondensables. Mais ils donnent systématiquement des vitesses maximales de production de gaz plus faibles que celle obtenues avec des essais en cellule ouverte sous pression. Nous avons attribué cette diminution à une absorption de gaz en phase liquide. En effet, sous l'angle de l'évolution de la température et de la vitesse de montée en température, l'essai en cellule fermée est équivalent à un essai en cellule ouverte sous haute pression (26 bar).

Les essais en maquette nous permettront d'évaluer la conséquence de chacune de ces méthodes calorimétriques sur le dimensionnement des événements dans le cas de systèmes hybrides non tempérés. Mais avant, il nous faut vérifier si dans chacun des scénarios simulés, la maquette n'induit pas des déperditions thermiques supplémentaires et donc que son utilisation est légitime.

III Etude des fuites thermiques : validation/extension de l'usage de la maquette à 0.1 L.

Pour que l'usage de la maquette soit légitime, nous devons être sûrs qu'elle n'introduit pas des déperditions thermiques supplémentaires (par rapport à celles qui ont déjà lieu dans le VSP dépourvu de la ligne d'évent). Lorsque la maquette fonctionne et que l'évent et la respiration sont ouverts, le débit d'enthalpie qui y circule ne peut pas être qualifié de déperdition thermique, mais plutôt de flux normal d'un réacteur muni d'une respiration et d'un évent. La crainte est que la ligne d'évent, y compris le tube qui va de la cellule à l'enceinte de confinement, ne joue un rôle de points froids en particulier avant l'ouverture de l'évent de sécurité. Points froids susceptibles de donner lieu à un phénomène d'évaporation/condensation, consommateur d'enthalpie. Aussi avons-nous proposé de vérifier l'existence ou non de fuites thermiques dues à la maquette en comparant les essais en cellule fermée et en maquette fermée (évent de sécurité fermée). Cette comparaison porte sur la température maximale atteinte et sur la vitesse maximale de montée en température. Si les deux courbes se superposent, nous concluons qu'il n'y pas de fuites thermiques. Les travaux de L. Véchet ont laissé penser qu'avec la solution HPOC dans le butyrate, les déperditions thermiques en scénario adiabatique atténuent significativement la violence de la réaction alors que leur effet est négligeable en simulation incendie ($\dot{T}_{ext}=0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Un des objectifs de notre travail de thèse était donc de déterminer une frontière entre la zone où l'usage de la maquette est valide et celle où elle ne l'est pas (à partir de quel flux thermique externe? Jusqu'à quelle teneur en vapeur?). Dans la mesure où nous avons imputé l'existence de ces déperditions aux phénomènes d'évaporation/condensation au niveau des points froids, ce travail est facilité ici par le fait que nous disposons de systèmes chimiques de "degrés d'hybridité" variés.

III.A Validation de l'usage de la maquette en simulation incendie.

Les courbes de la Figure 62 comparent les vitesses de montée en température entre les essais en cellule fermée et en maquette fermée pour plusieurs essais avec le scénario incendie. Dans l'ensemble des essais nous constatons que la température maximale et (par conséquent) la vitesse maximale de montée en température (\dot{T}_{max}) sont pratiquement les mêmes entre la cellule fermée et la maquette fermée.

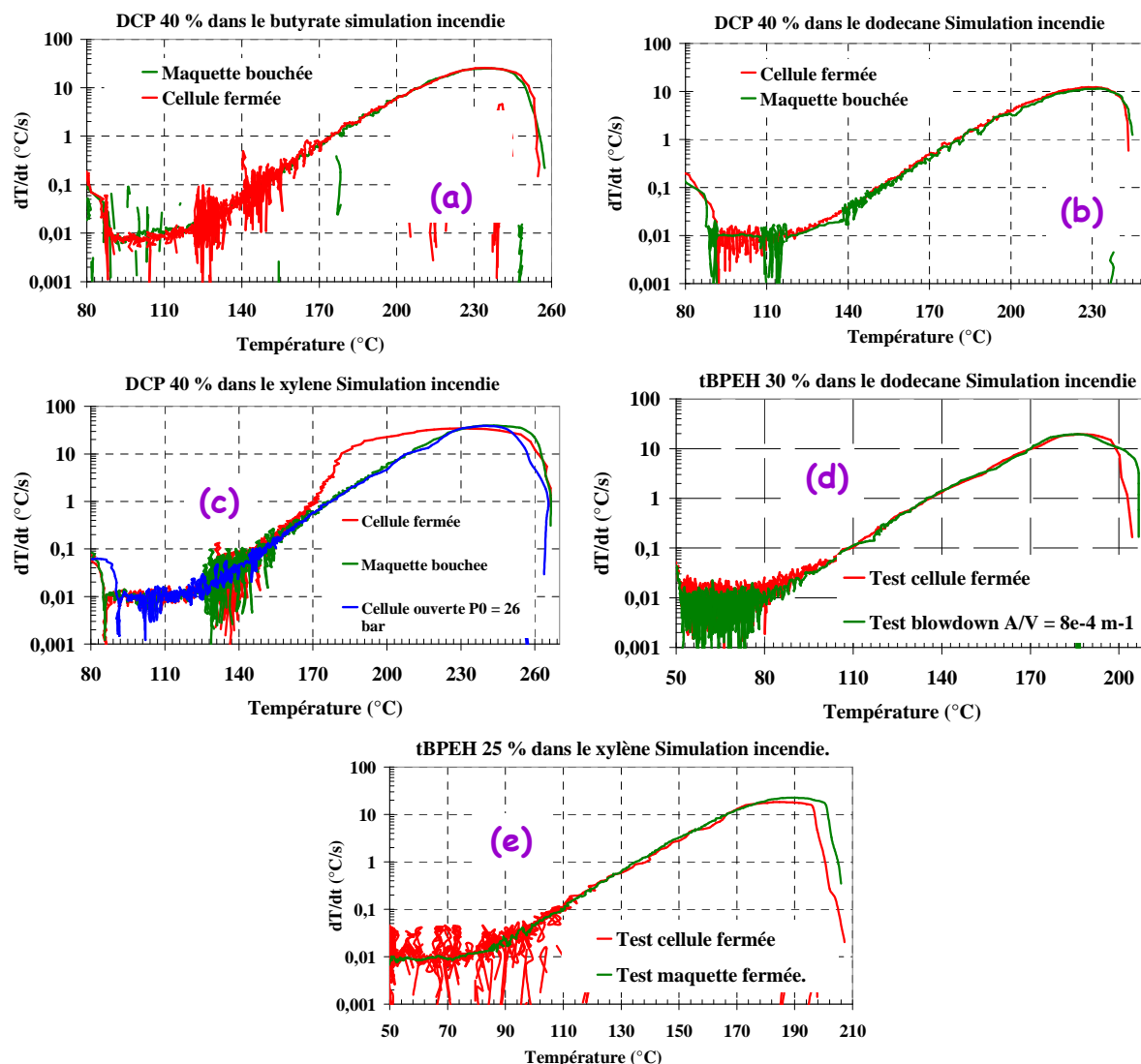


Figure 62 : Comparaison des essais en cellule et en maquette fermées – Simulation incendie.

Pour la solution tBPEH 30 % dans le dodécane (d), nous n'avons pas fait d'essai en maquette fermée. Mais pour un test en configuration maquette avec une taille d'évent très faible ($A/V = 0,76.10^{-3} \text{ m}^{-1}$, test A), la cinétique est la même qu'en cellule fermée (en terme de T_{max} et de \dot{T}_{max}). Nous en concluons que les éventuelles fuites thermiques ont un effet négligeable pour ce système chimique.

Ces résultats rejoignent le résultat obtenu pour HPOC 15 % en simulation incendie (Véchet) : il n'y a pas de déperdition thermique décelable dans ces conditions, y compris pour des systèmes comportant du xylène et pour lesquels la pression de vapeur attendue est importante (Figure 50).

III.B Validation de l'usage de la maquette en mode adiabatique.

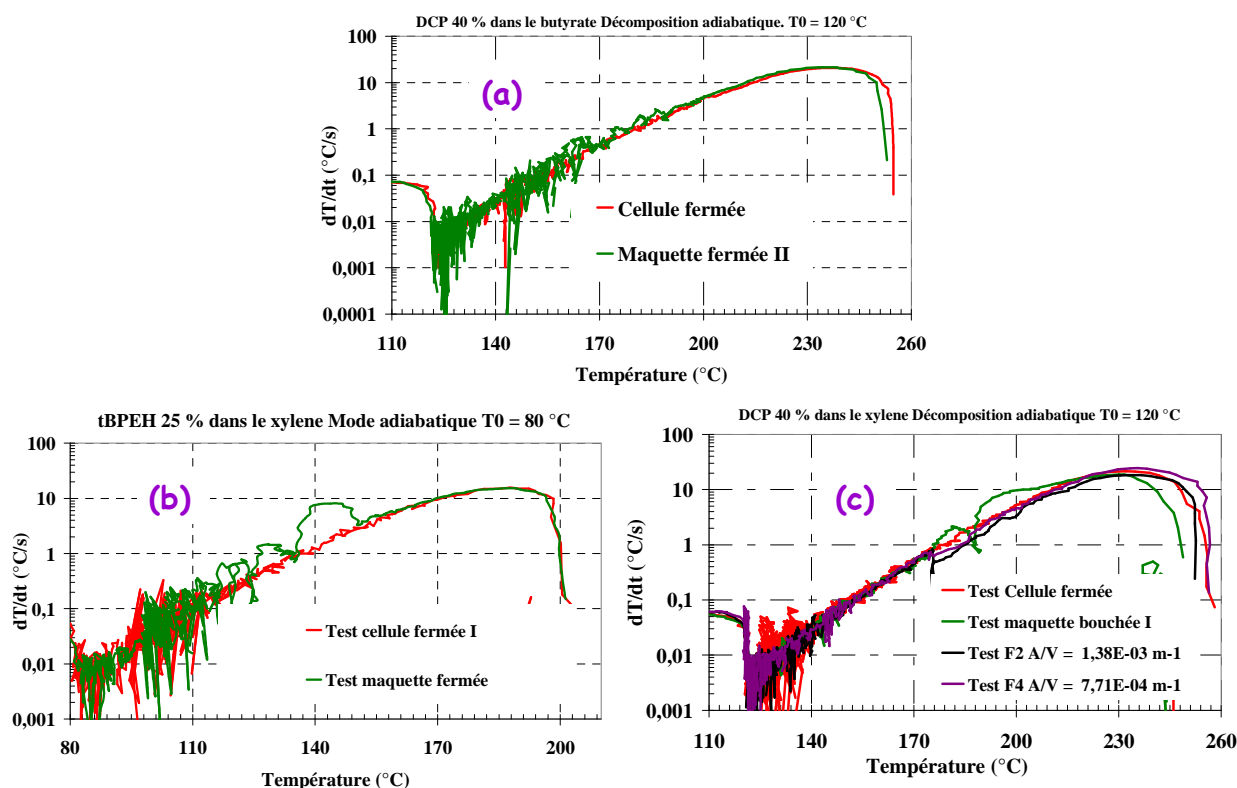


Figure 63 : Comparaison des essais en cellule et en maquette fermées – Décomposition adiabatique.

Les courbes de la Figure 63 comparent la vitesse de montée en température pour des essais en cellule fermée et leurs analogues en maquette fermée pour le mode adiabatique. Dans le cas de la décomposition adiabatique du système DCP 40 % dans le butyrate (a), lorsqu'on passe de la cellule fermée à la maquette bouchée, on constate que la température maximale et \dot{T}_{\max} se conservent. Contrairement au système HPOC 15 % dans le butyrate, la maquette n'introduit pas ici une déperdition thermique pour ce scénario.

Pour la solution tBPEH 25 % dans le xylène (b), la vitesse maximale de montée en température et la température maximale sont exactement les mêmes : il n'y a pas de déperdition thermique dans ce cas et la maquette est en similitude thermique dans ces cas ! C'est un résultat auquel nous ne nous attendions pas.

Pour la solution DCP 40 % dans le xylène (c), le résultat est moins clair que pour la solution précédente : la vitesse maximale de montée en température est pratiquement la même, et la température maximale diminue que 7 °C. Nous aurions pu en conclure qu'il y a une déperdition

thermique dans ce cas. Mais pour des essais en maquette représentés sur le même graphe, la superposition est assez remarquable. Ces 7 °C d'écart correspondent donc à une plage de reproductibilité. Nous en concluons que, pour ce cas aussi, la maquette n'induit pas de déperdition thermique décelable.

Nous en déduisons que la maquette ne présente pas de sensibilité décelable aux fuites thermiques pour les systèmes chimiques testés en mode adiabatique.

Les deux derniers systèmes sont dilués dans le xylène, solvant le plus volatil ($T_{eb} \approx 140$ °C). Prenons l'exemple de la solution de DCP dans ce solvant. Dans ce cas, la température monte jusqu'à 250 °C (Pression de vapeur ≈ 10 bar) alors que la partie extérieure de la ligne d'évent reste à une température voisine de l'ambiante. Les conditions étaient donc a priori réunies pour que les vapeurs condensent au niveau de ces points froids. Mais ce n'est pas ce que nous observons.

III.C Analyse du problème des fuites sur la maquette.

Ce sont les résultats expérimentaux de L. Véhot qui nous ont conduits à suspecter des déperditions thermiques. Ces résultats étaient déjà équivoques selon nous (voir dans la partie expérimentale). Mais ils nous ont tout de même conduits à prévoir que pour des systèmes donnant une forte vaporisation (ceux ayant pour solvant le xylène par exemple) et au moins dans des scénarios adiabatiques, on observerait des déperditions thermiques d'autant plus importantes que la fraction de vapeur dans la pression totale est grande. Or tous les résultats expérimentaux présentés ici nous conduisent à conclure que la maquette n'induit de déperditions thermiques dans aucun des scénarios étudiés. Pourquoi a-t-on pu observer des déperditions thermiques dans d'autres cas ?

En fait, les mesures obtenues avec le calorimètre VSP2, et donc avec notre maquette, sont très sensibles à la façon de préparer l'essai (nombre de disques de calorifuge, façon de les tasser ...). Avant d'avoir les résultats de la Figure 63 (a), nous avons eu ceux de la Figure 64.

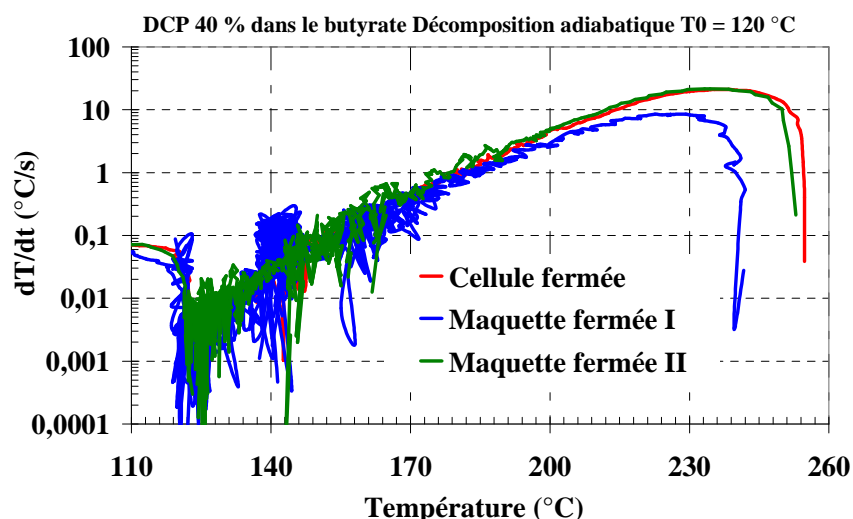


Figure 64: Similitude thermique de la maquette avec le DCP en solution dans le butyrate.

Le test I de la Figure 64 (le premier réalisé en fait) aurait pu conduire à la conclusion que la maquette induit des fuites si le deuxième test n'avait pas été réalisé. Il est probable que les fuites observées avec le système HPOC étaient de même nature.

Avant de conclure à l'existence ou non de fuites thermiques pour d'autres systèmes chimiques ou d'autres scénarios, nous recommandons de réaliser plusieurs tests cellule et maquette fermées pour confirmer les résultats expérimentaux.

D'autre part, le phénomène que nous suspicions au départ comme étant la source de ces déperditions thermiques était l'évaporation/condensation entre le système réactionnel et les points froids offerts par la maquette. Une brève recherche bibliographique (**P. Panday**, *les techniques de l'ingénieur*) nous a permis de voir que l'échange de chaleur dû à ce phénomène est régi, certes par une différence de pression de vapeur entre le milieu chaud et un point froid, mais également par un facteur dont la valeur chute très vite en présence de gaz incondensable. En d'autres termes, dans le cas d'un mélange gaz/vapeur, l'échange de chaleur par évaporation/condensation devient très peu efficace. Ceci tend à justifier les observations précédentes.

Conclusion sur les fuites thermiques.

Avant cette étude, l'effet des fuites thermiques induites par la maquette n'avait été testé que sur un système réactionnel (HPOC 15 % dans le butyrate) dans un scénario de simulation incendie (0,5 °C/min) et un scénario adiabatique. A la fin de la présente étude thermique, nous avons testé deux peroxydes supplémentaires (DCP et tBPEH) dilués dans trois solvants à volatilités différentes (butyrate, n-dodécane et xylène). Dans aucun des cas, ni en scénario adiabatique, ni en simulation

incendie, nous n'avons décelé d'effet des fuites thermiques ajoutées par la ligne d'évent de sécurité. Nous en déduisons que l'importance qui était accordée à ce problème dans notre laboratoire était probablement usurpée. Il n'y a plus d'indice alarmant sous cet angle, même avec les systèmes dans lesquels la présence de vapeur est importante (DCP dans le xylène en particulier). Le domaine de validité de la maquette est élargi ainsi que représenté dans le diagramme de la Figure 65.

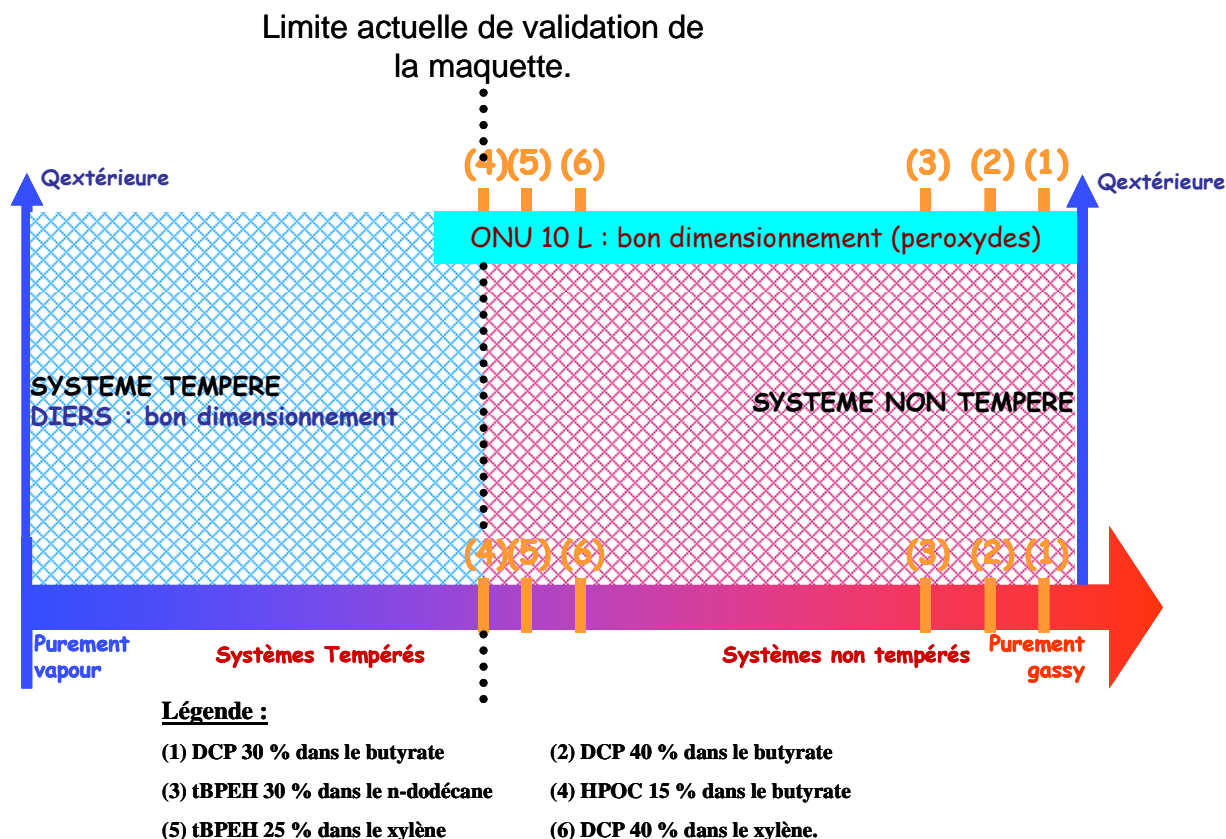


Figure 65 : Domaine de validité de la maquette en similitude.

En ce qui concerne la suite de cette étude, la position des solutions sur l'axe horizontal tient compte du classement déterminé en (I.B). En mode adiabatique, les essais n'ont pas été faits sur l'ensemble des solutions. Mais puisque les solutions testées ((1) et (6)) parcourent l'ensemble du domaine exploité, nous concluons que les solutions intermédiaires peuvent se voir appliquer les mêmes conclusions. **Nous pouvons donc faire des essais en maquette sur l'ensemble des solutions du domaine ainsi défini.**

N.B : *Les conclusions que nous tirons ici ne concernent que les solutions testées dans les conditions définies. Pour conclure sur d'autres systèmes chimiques et d'autres scénarios, il faudrait réaliser les tests que nous avons présentés.*

IV Déroulement du blowdown.

Nous avons fait des essais maquette dans les mêmes conditions que les essais calorimétriques décrits précédemment dans une plage de rapports A/V allant de $0,8 \cdot 10^{-3}$ à $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$. Les données enregistrées par le logiciel VSP et les systèmes de mesure aval permettent ensuite de faire une analyse du déroulement du blowdown dans chacun des cas. Ce sont ces analyses que nous allons réaliser dans cette partie. L'ensemble des résultats (y compris ceux non exploités dans ce qui suit) est regroupé en annexe.

IV.A Evolution de P_{\max} en fonction des rapports A/V .

La Figure 66 présente les évolutions $P_{\max}(A/V)$ pour les essais maquette. Rappel : pression d'ouverture 4,5 bar.

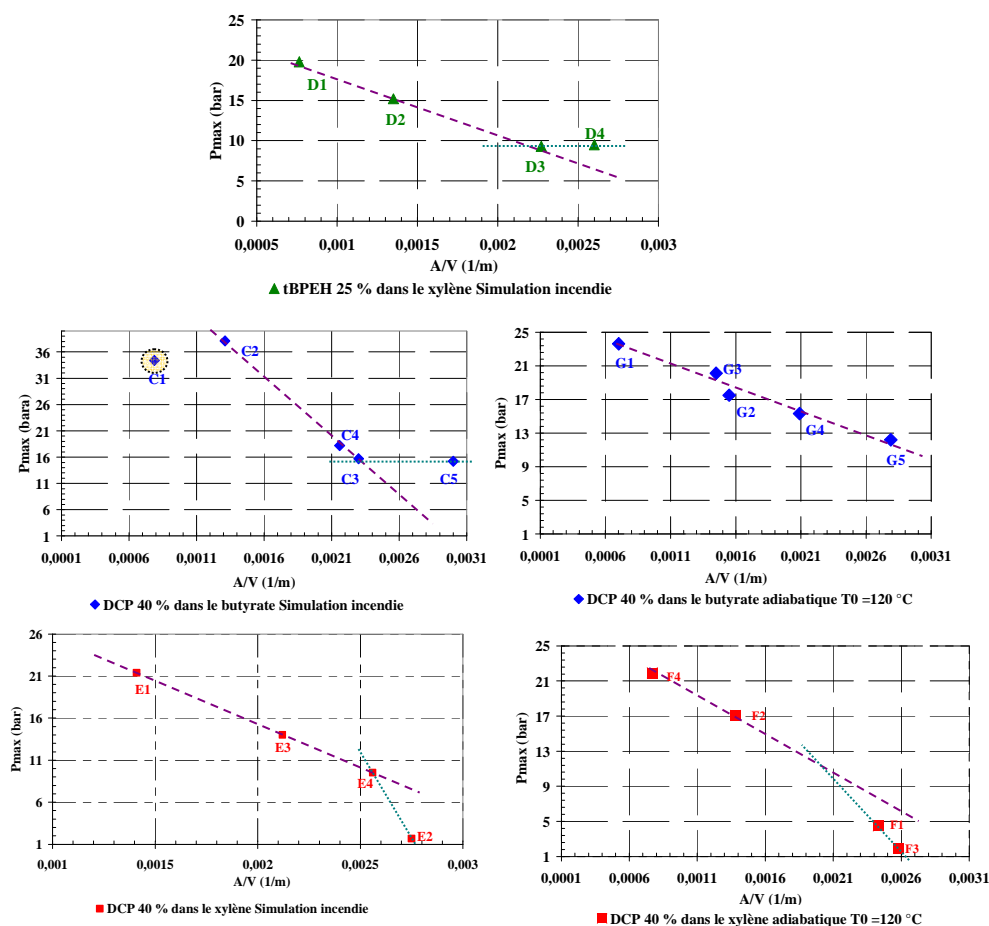


Figure 66 : Essais en maquette - Courbes $P_{\max}(A/V)$

Avec la solution de tBPEH 25 % dans le xylène, la corrélation entre P_{\max} et le rapport A/V semble assez bonne : P_{\max} diminue quand A/V augmente pour les trois premiers essais (D1 à D3). Mais

l'essai D4 qui correspond au plus grand rapport A/V ($2,60.10^{-3} \text{ m}^{-1}$) semble quitter cet alignement et la chute de P_{\max} est moins rapide. Ceci peut être la conséquence d'un changement de la composition du mélange traversant l'évent : si le fluide traversant l'évent contient plus de liquide, la chute de pression est moins rapide. Si nous avions pu faire des essais avec des aires d'évent plus grandes, nous aurions peut-être eu une nouvelle corrélation $P_{\max}(A/V)$ correspondant à ce nouveau régime.

Quant à la solution de DCP 40 % dans le butyrate, la corrélation entre P_{\max} et le rapport A/V est particulièrement bonne, sauf pour deux essais :

- L'essai C5 qui correspond au plus grand rapport A/V (3.10^{-3} m^{-1}). Certainement pour les mêmes raisons que l'essai D4 (tBPEH 25 % dans le xylène).
- L'essai C1 pour lequel (sans nous en rendre compte de suite) nous avons utilisé une respiration plus ouverte ($A/V = 2,4.10^{-4} \text{ m}^{-1}$ au lieu de $1,04.10^{-4} \text{ m}^{-1}$ pour les autres essais). Cet essai marque l'importance d'une bonne maîtrise de l'ouverture de la respiration pour que les essais maquette soient comparables.

La solution de DCP 40 % dans le xylène présente un comportement singulier. Dans les hautes pressions ($A/V < 2,4.10^{-3} \text{ m}^{-1}$), elle présente une bonne corrélation $P_{\max}(A/V)$. Puis aux basses pressions ($A/V \geq 2,6.10^{-3} \text{ m}^{-1}$), nous observons une rupture de cette corrélation mais cette fois, la chute de pression devient très rapide. Ceci est certainement la conséquence du fait que cette solution est très sensible à la vaporisation et qu'aux basses pressions, l'effet de cette dernière est plus grand. L'étude des aspects thermiques du blowdown nous permettra de mieux comprendre ces changements.

IV.B Les aspects thermiques du blowdown

IV.B.1 La température d'ouverture de l'évent (T_{set}).

Pour faire des essais en maquette qui ne diffèrent que par le rapport A/V de l'évent de sécurité, nous visons d'avoir les mêmes températures d'ouverture (T_{set}). Or T_{set} dépend de la respiration. Nous avons choisi d'adapter l'ouverture de la ligne de respiration au volume de la cellule pour garder son rapport A/V constant (entre deux essais, le volume de la cellule peut varier). Pour cela, nous avons systématiquement caractérisé la ligne de respiration avec un écoulement d'azote. Avant d'analyser les essais en maquette, nous allons donc d'abord vérifier si cela a bien conduit à une T_{set} constante. La Figure 67 donne les températures d'ouverture en fonction du rapport A/V des événements de sécurité pour les systèmes testés.

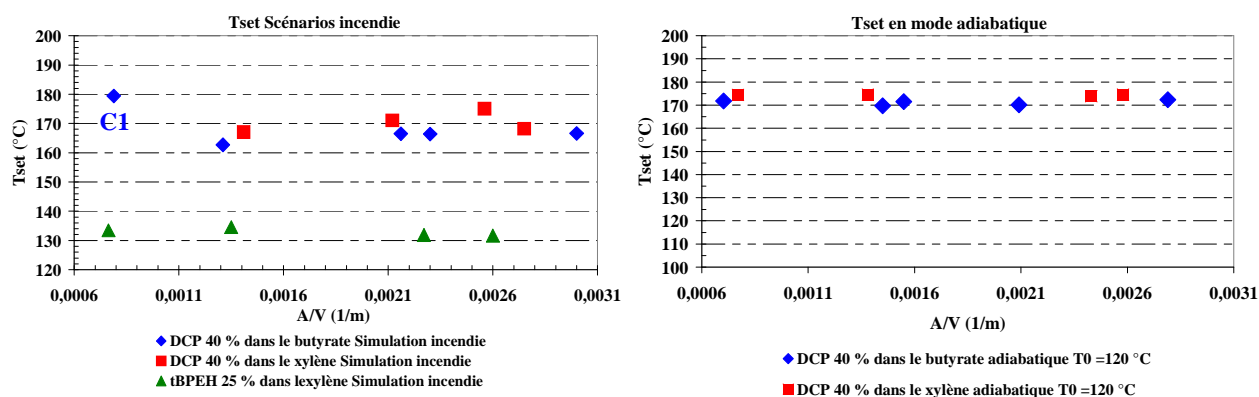


Figure 67 : Température d'ouverture des essais maquette

Sur l'ensemble des essais en simulation incendie, la température d'ouverture est assez reproductible. En effet, pour le système **DCP dans le butyrate**, **Tset vaut $165,5 \pm 4,0$ °C**, sauf pour le test C1 lors duquel la respiration était bien plus ouverte que pour les autres. L'essai C1, non souhaité en réalité, montre l'effet de la respiration sur le déroulement du blowdown : la pression dans la cellule atteint la pression d'ouverture plus tardivement et donc à une température plus élevée (et donc à un degré d'avancement plus élevé) car l'évacuation à travers la respiration est plus importante. Pour la solution **DCP dans le xylène** **Tset vaut $170,3 \pm 8,0$ °C**. En simulation incendie, les essais maquette avec cette solution présentent une plus grande dispersion, il se peut que la maîtrise de la respiration ait été moins bonne. Dans le cas de la solution **tBPEH dans le xylène** **Tset vaut $132,9 \pm 3,0$ °C**.

En scénario adiabatique, les deux solutions testées en maquette donnent une reproductibilité assez remarquable et ce d'autant plus que le volume de la cellule a varié entre ces essais. En effet, pour la solution DCP dans le butyrate, la température d'ouverture vaut $174,3 \pm 0,7$ °C et dans le cas de la solution DCP dans le xylène, elle vaut $171,1 \pm 2,6$ °C. Compte tenu des risques de déperdition thermique que nous envisagions, nous nous attendions à avoir une reproductibilité beaucoup moins bonne que dans le scénario incendie. La maîtrise de la respiration a donc été meilleure qu'en simulation incendie, surtout avec la solution DCP dans le xylène.

Lors de ses essais maquette avec HPOC 30 % dans le butyrate en simulation incendie et pour un taux de remplissage initial de 65 %, Véchet avait obtenu une température d'ouverture de 213,1 °C avec une dispersion de $\pm 9,0$ °C. C'est une dispersion similaire à celle que nous avons eue avec la solution DCP dans le xylène en simulation incendie. Mais pour toutes les autres solutions que nous avons testées, nous avons eu une dispersion bien plus faible. Globalement, nous avons donc amélioré la maîtrise de la température d'ouverture. Ceci grâce à la nouvelle vanne de réglage fin que nous avons installée sur la ligne de respiration. Il est souvent considéré qu'une variation de

température de 10 °C conduit généralement à un facteur voisin de 2 sur la vitesse de réaction. Dans le cas de nos essais, une variation de T_{set} de ± 3 °C à ± 4 °C semble donc acceptable, mais cela devient moins vrai à ± 8 °C ou ± 9 °C.

IV.B.2 Evolution de la température avec la pression et le temps.

Le système DCP dans le xylène est très sensible à la vaporisation et le système DCP dans le butyrate proche d'un pur gassy. Ces deux systèmes présentent l'avantage supplémentaire qu'ils ne varient que par la nature du solvant. Nous pouvons ainsi facilement étudier l'effet de l'ajout de vapeur à une solution initialement proche d'un pur gassy dans le déroulement d'un blowdown et le dimensionnement des événements.

IV.B.2.a Comportement global non tempéré.

L'ensemble des systèmes étudiés présentent un comportement globalement non tempéré. Au sens où il existe des valeurs de A/V pour lesquelles, la température continue d'augmenter malgré la baisse de la pression à l'ouverture de l'événement. L'accélération de la réaction qui en résulte fait augmenter à nouveau la pression et un second pic de pression est observé (Figure 68, les essais correspondent tous à de fortes pressions maximales).

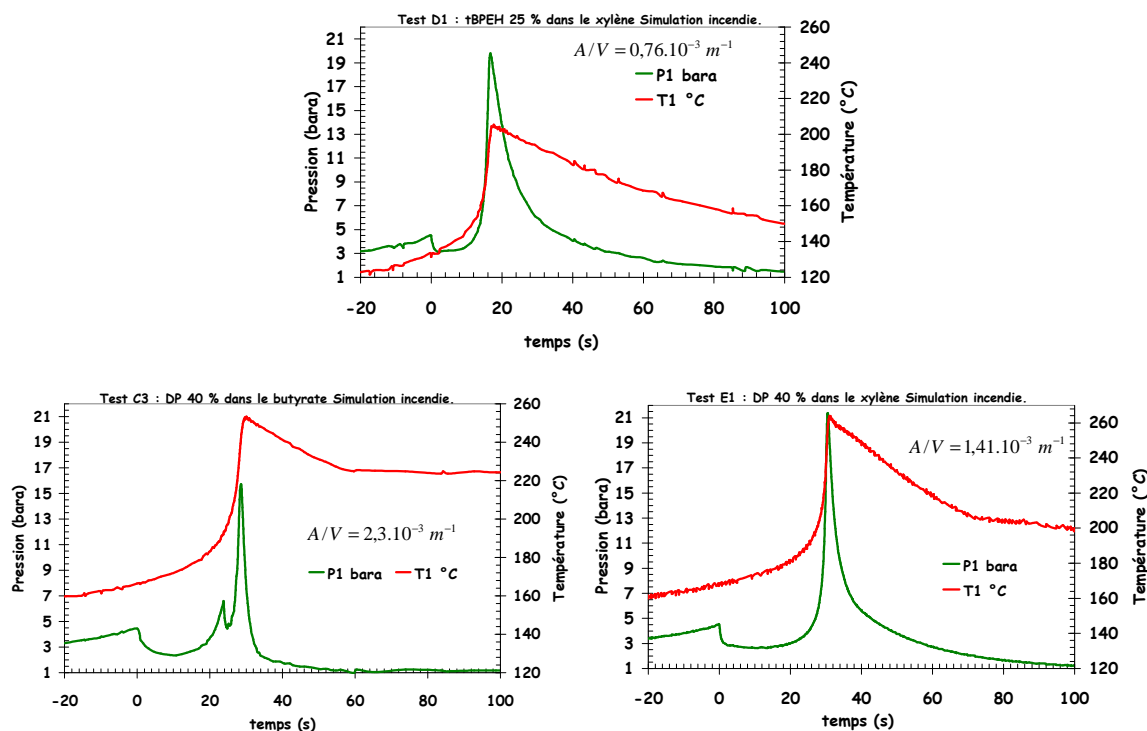


Figure 68 : Evolution de la température et de la pression en fonction du temps lors des blowdowns.

IV.B.2.b Influence de la vapeur entre les deux pics de pression.

D'après la classification des solutions étudiées, la solution de DCP 40 % dans le xylène est celle qui est le plus sensible à la vaporisation. Cette caractéristique conduit cette solution à avoir un comportement singulier. En effet, l'observation des courbes de variation temporelle de la température et de la pression nous montre que :

- Pour des petits rapports A/V , le comportement global non tempéré est vérifié : l'évolution de la température n'est pas perturbée par l'ouverture de l'évent (voir Figure 68)
- Pour des rapports A/V élevés (autour de 2.10^{-3} m^{-1}), la pente de la courbe $T(t)$ est atténuée à l'ouverture de l'évent. Dans certains cas (exemple des essais F1 et F3), la pente n'est qu'atténuée et dans d'autres (cas de E2), nous observons un refroidissement à l'ouverture de l'évent avant une nouvelle augmentation de la température. Cela indique une forte influence du blowdown sur la cinétique (voir Figure 69) : à l'ouverture de l'évent, le système est proche d'un comportement tempéré. **Cela montre également que l'état de système hybride tempéré ou non ne dépend pas que de la nature du système chimique, mais aussi de la taille du système d'évent qui le protège.**

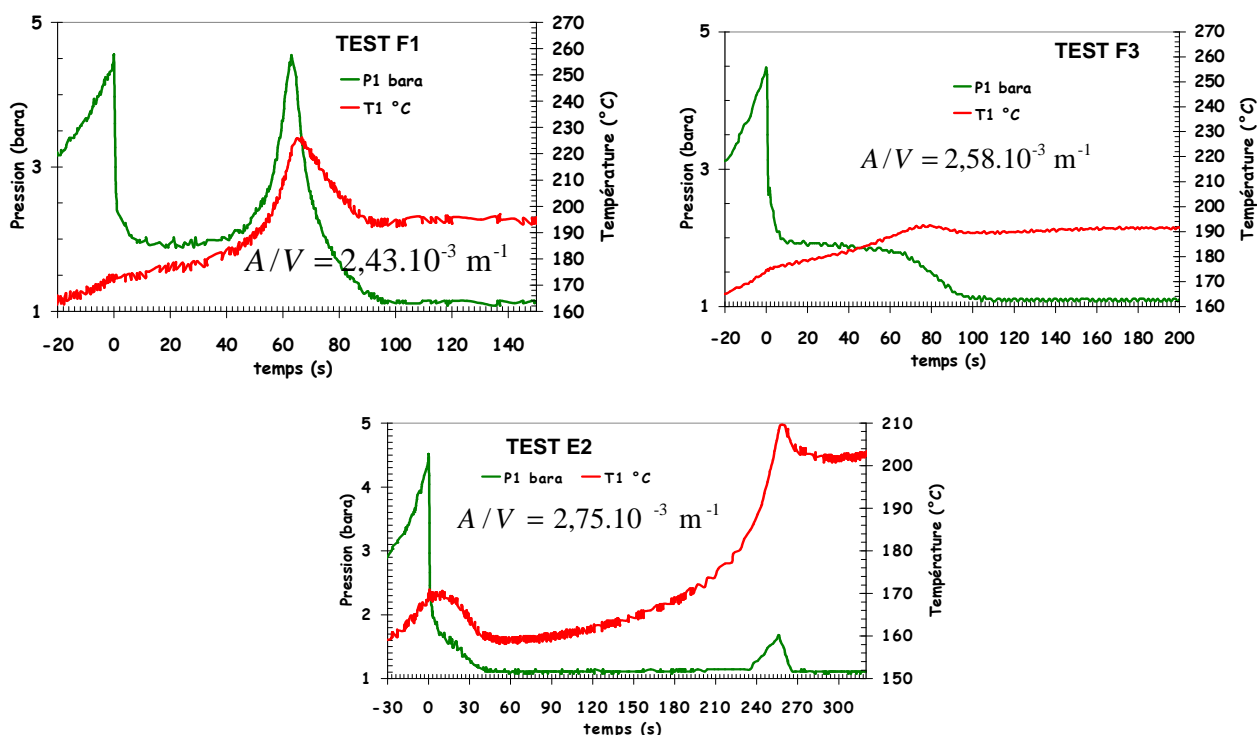


Figure 69 : Influence de la vaporisation sur la température – cas de la solution DCP dans le xylène.

Ce qui précède montre que, pour une même solution hybride, on peut avoir une transition d'un état pour lequel l'évolution de la température est quasi insensible à l'ouverture l'évent (faible A/V) à un état pour lequel cette ouverture a une influence très prononcée sur la cinétique (A/V élevé).

IV.B.2.c Ebullition entre les deux pics de pression.

Soit $P_{\text{after set}}$ la pression minimale atteinte entre les deux pics de pression et $T_{\text{after set}}$ la température correspondant à cette pression. Dans le Tableau 8 nous comparons $T_{\text{after set}}$ à la température d'ébullition calculée à $P_{\text{after set}}$ pour deux des solutions testées en maquette. Les températures d'ébullitions sont calculées en tenant compte de la dilution par la loi de Raoult (voir annexe).

Solutions		A/V (*10 ⁻³ m ⁻¹)	$P_{\text{after set}}$ (bar)	$T_{\text{after set}}$ (°C)	T_{eb} à $P_{\text{after set}}$ (°C)
DCP 40 % dans le xylène simulation incendie.	E1	1,41	2,7	173,0	187,0
	E3	2,12	2,0	175,0	174,5
	E4	2,56	2,0	180,0	174,5
	E2	2,75	1,2	159,0	155,0
DCP 40 % dans le xylène mode adiabatique.	F4	0,771	2,7	180,0	187,0
	F2	1,38	2,1	178,0	176,5
	F1	2,43	1,9	175,0	172,5
	F3	2,58	1,9	177,0	172,5
tBPEH 25 % dans le xylène simulation incendie.	D1	0,764	3,2	133,0	191,0
	D2	1,35	2,8	138,0	185,0
	D3	2,27	1,9	137,0	169,5
	D4	2,6	2,5	142,0	180,0

Tableau 8 : Essais maquette – P et T entre les deux pics de pression.

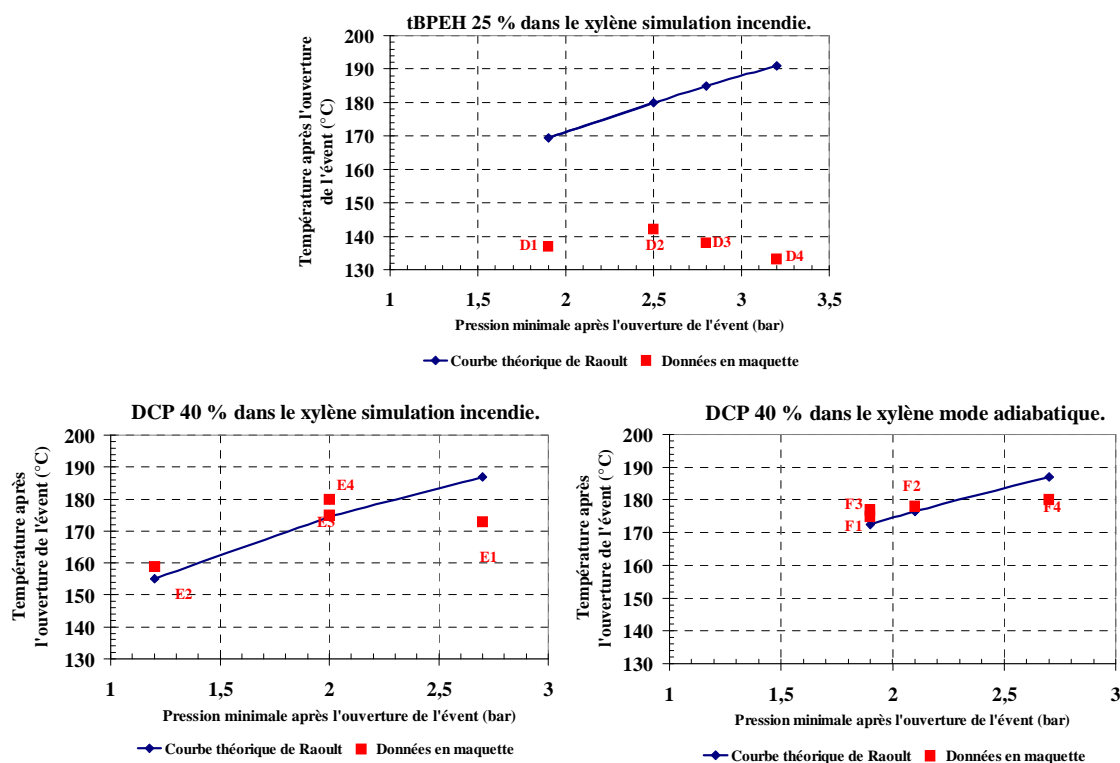


Figure 70 : Essais maquette avec le xylène comme solvant - Recherche des points d'ébullition après l'ouverture de l'événement.

A une pression donnée, il y a ébullition si la température est supérieure ou égale à la température d'ébullition correspondant à cette dernière pression. Dans le Tableau 8, les lignes en vert

correspondent aux points où la proximité entre $T_{\text{after set}}$ et T_{eb} est un fort indice qu'il se produit une ébullition du solvant dans le réacteur.

Pour la solution de DCP 40 % dans le xylène, que ce soit en simulation incendie ou en adiabatique, après l'ouverture de l'évent, on passe par un point d'ébullition, sauf pour les plus petits événements (essais E1 et F4 voir Figure 70). L'effet du passage par un point d'ébullition sur la cinétique de décomposition est plus marqué sur des valeurs de A/V élevées car dans ce cas, le débit de vapeur (et donc la perte d'enthalpie qui va avec) est très important. Les valeurs élevées des rapports A/V des événements ont deux effets :

- Abaisser le pression après l'ouverture de l'évent et donc favoriser l'ébullition (entre autres)
- Evacuer plus de matière à une pression donnée, donc plus de vapeur, que l'évaporation (voire l'ébullition) doit produire pour maintenir la pression de vapeur.

Dans le cas de la solution tBPEH 25 % dans le xylène, la température et la pression atteintes après l'ouverture de l'évent sont très loin du point d'ébullition de la solution (Figure 70) : la pression ne chute pas de façon notable et la température n'est pas assez élevée. C'est pour cette raison que la transition observée pour la solution de DCP dans le xylène ne l'est pas dans ce cas.

IV.B.2.d Ebullition post emballement (après le second pic de pression).

Après le second pic de pression, la détente s'accompagne toujours d'une baisse de température qui se stabilise lorsque la pression avoisine la pression atmosphérique. L'exemple de la solution tBPEH 25 % dans le xylène est illustré Figure 71.

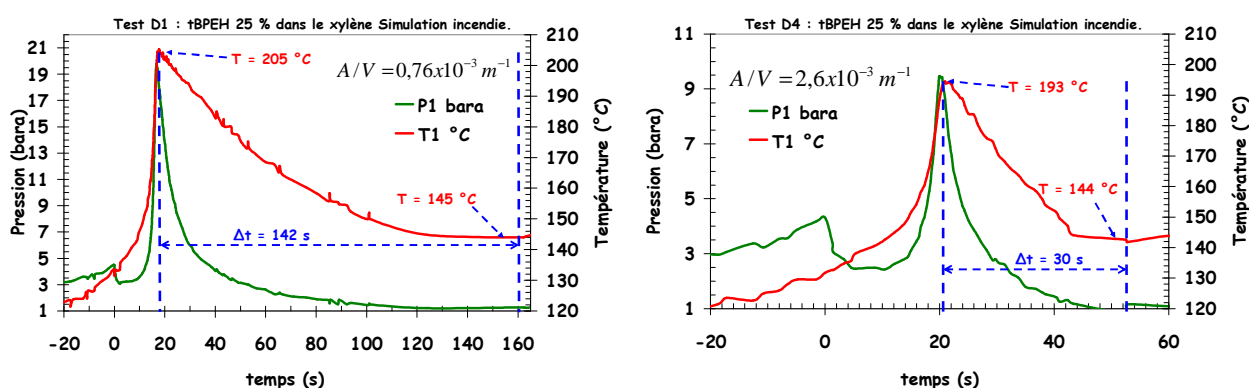


Figure 71 : Refroidissement après le second pic de pression - exemple de tBPEH dans le xylène.

En ce qui concerne la solution tBPEH dans le xylène, la chute de température est équivalente à celle de la solution DCP dans le xylène (jusqu'à 60 °C dans le cas du test D1, de 205 à 145 °C). Dans le cas de la solution DCP dans le xylène, qui est le plus volatil, cette chute est significative (jusqu'à 67 °C en mode adiabatique pour le test F4 et jusqu'à 55 °C en simulation incendie pour le test E1.).

Elle est moins importante dans le cas de la solution DCP dans le butyrate (en moyenne 30 °C en simulation incendie et 26 °C en mode adiabatique). La Figure 71 montre également que le temps mis pour cette chute de température dépend de l'ouverture de la ligne d'évent. Cela montre la chute de température est bien liée au débit à l'évent et non pas à un point froid situé sur la ligne d'évent. Nous pensons que cette baisse de la température après le second pic de pression ne peut provenir :

- Ni d'une sortie de gaz (bilan enthalpique certainement trop faible, et théoriquement pas de lien thermodynamique avec la phase liquide).
- Ni d'une évacuation de liquide (cela ne constitue pas un puits thermique).

La seule origine possible de ce refroidissement post second pic est l'évaporation des solvants et/ou des produits de la décomposition des peroxydes.

En ce qui concerne la solution de DCP dans le butyrate, nous avons été surpris de l'existence de cette chute (puis stabilisation) de température post emballement. Mais elle est réelle, ainsi qu'illustré dans la Figure 72.

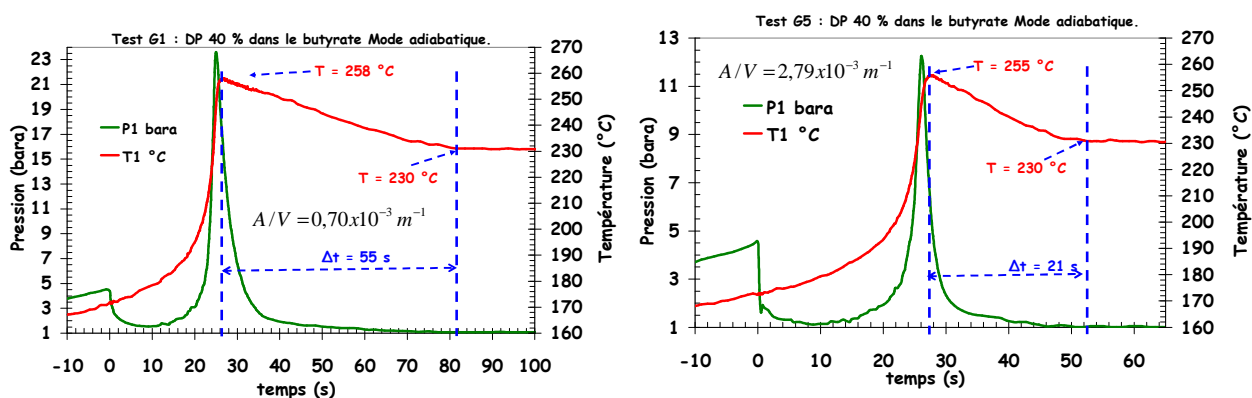


Figure 72 : Refroidissement après le second pic de pression - exemple de DCP dans le butyrate.

Le temps mis pour la chute de température dépend, dans ce cas aussi, de la taille de l'évent. De plus, lors des essais en cellule ouverte, nous avons déjà vu que cette solution, bien que très proche du pur gassy, était tout de même sensible à la vaporisation (surtout à $P_0 \leq 4,5\text{ bar}$). La FDS du DCP nous indique que, parmi ses produits de décomposition, figurent l'acétone et l'isopropanol (ou propan-2-ol), produits très vaporisables (T_{eb} : 82,4 °C à pression atmosphérique pour l'isopropanol pur). Toutefois, le fait que la chute de température (de l'ordre de 30 °C pour une température maximale de l'ordre de 255 °C) soit la plus faible avec cette solution, confirme encore qu'il est le moins sensible à la vaporisation parmi tous les systèmes testés en maquette.

	Simulation incendie		Mode adiabatique	
DCP 40 % dans le butyrate	C1 : 225 °C	C2 : 225 °C	G1 : 230 °C	G2 : 228,0 °C
	C3 : 224 °C	C4 : 229 °C	G3 : 228 °C	G4 : 228 °C
	C5 : 230 °C		G5 : 230 °C	
	Moyenne : 225,8 ± 2,5 °C		Moyenne : 228,8 ± 1,0 °C	
DCP 40 % dans le xylène	E1 : 198 °C	E2 : 201 °C	F1 : 194 °C	F2 : 189 °C
	E3 : 190 °C	E4 : 193 °C	F3 : 190 °C	F4 : 189 °C
	Moyenne : 195,8 ± 4,9 °C		Moyenne : 190,5 ± 2,1 °C	
tBPEH 25 % dans le xylène	D1 : 145 °C	D2 : 143 °C	-	
	D3 : 143 °C	D4 : 143 °C		
	Moyenne : 143,5 ± 1,5 °C			

Tableau 9 : Essais maquette - température de stabilisation après le second pic de pression.

Sur le Tableau 9, nous avons regroupé les températures de stabilisation après la détente (T_{stab}) pour chaque solution et pour chaque essai. Il nous indique d'abord que pour chaque solution, T_{stab} tourne autour de la même valeur, quel que soit le scénario utilisé. Cela doit correspondre à un phénomène physique identifiable.

La T_{eb} du xylène est d'environ 140 °C. Ce qui conduit à une T_{eb} d'environ 145 °C pour la solution tBPEH 25 % dans le xylène. Dans ce cas, T_{stab} correspond bien au point d'ébullition de la solution à pression atmosphérique. Dans le cas de la solution DCP 40 % dans le xylène, la T_{eb} est de 148 °C à pression atmosphérique. T_{stab} est donc largement supérieure à la température d'ébullition de cette solution. Ce qui nous laisse penser qu'à cet instant, la composition de la solution a complètement changé.

La température d'ébullition du butyrate seul est de 280 °C à pression atmosphérique et dans une solution à 40 % en masse de DCP, cette température d'ébullition remonte à environ 295 °C. T_{stab} de la solution DCP 40 % dans le butyrate ne correspond donc pas à son point d'ébullition. Le refroidissement observé après le second pic de pression peut correspondre à une évaporation partielle du butyrate et/ou à celle des produits de décomposition dont certains sont vaporisables.

Quantité de solvant vaporisé après Pmax : cas de DCP dans le xylène.

La masse de vapeur produite par un refroidissement entre T_{max} et T_{stab} est donnée par :

$$m_{\text{évaporée}} = \frac{m_{l,P_{\max}} * Cp}{h_{lv}} * (T_{\max} - T_{stab}) \quad \text{Equation 64}$$

La masse de liquide à P_{max} ($m_{l,P_{\max}}$) est évaluée à partir des mesures en maquette ; la chaleur massique et l'enthalpie de vaporisation sont prises comme constantes et égales à celles du

xylène ($C_p = 1969,1 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $h_{lv} = 3,83.10^5 \text{ J.Kg}^{-1}$). Prenons le cas des essais (F2, F4, E1, E3 et E4, voir Tableau 10.)

Essais	Pmax (bara)	Tmax (°C)	Tstab (°C)	$m_{l, P \max}$ (g)	$m_{\text{xylène}, P \max}$ (g)	$m_{\text{éaporée}}$ (g)
F2	17,1	252,6	190,5	63	38	20
F4	21,9	256,1		73	44	25
E1	21,4	263,8	195,8	59	35	17
E3	14,0	253,4		49	29	11
E4	9,5	247,7		45	27	11

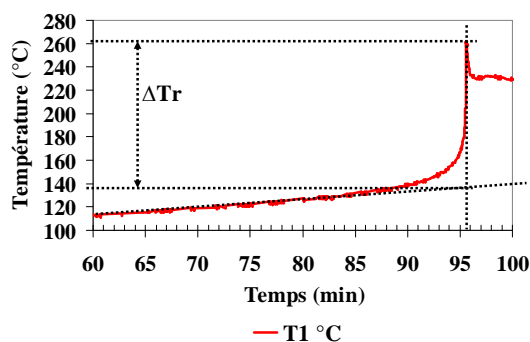
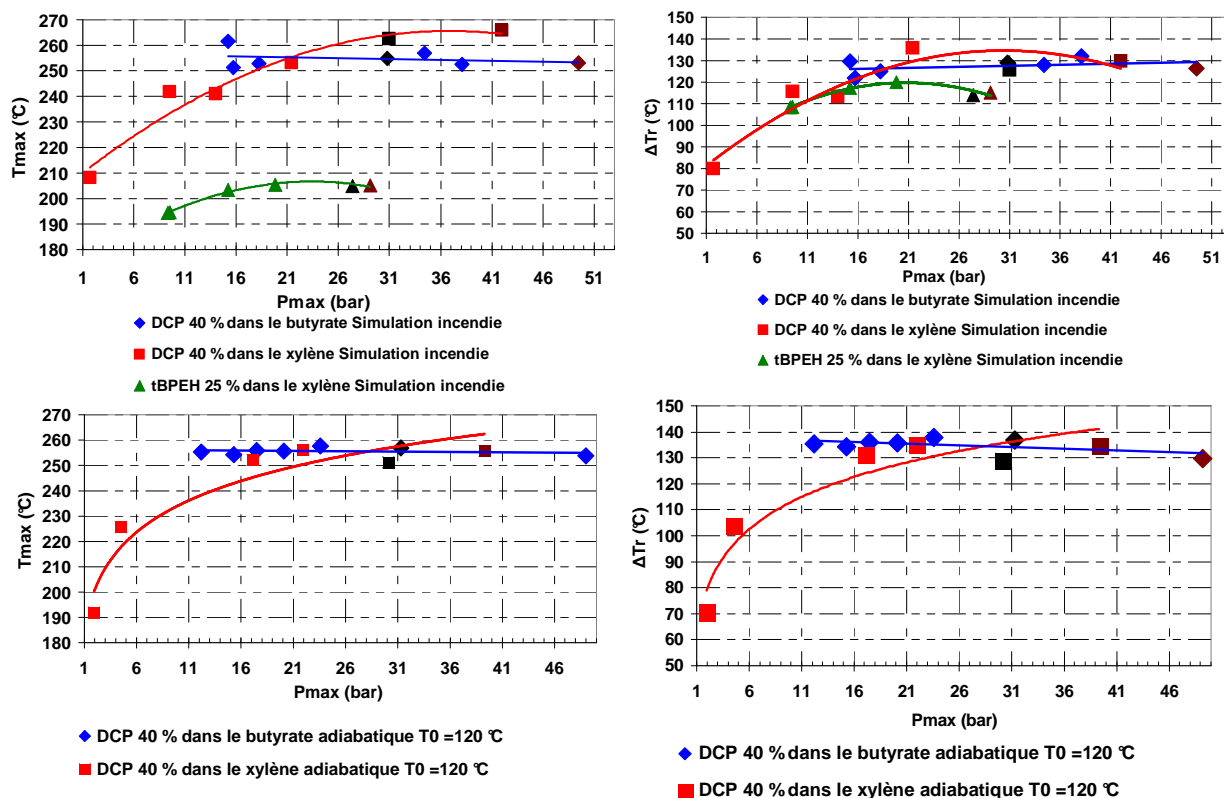
Tableau 10 : Essais blowdown DCP dans le xylène – quelques calculs de la masse évaporée après le turnaround.

Ces résultats montrent que la masse évaporée après le second pic de pression n'est que de l'ordre de la moitié de la masse encore présente dans la cellule. Le solvant n'est donc pas complètement évaporé. Le fait que T_{stab} soit supérieure à la température d'ébullition de la solution de DCP dans le xylène demeure pour nous un point non élucidé.

En conclusion, nous pouvons dire que même quand le blowdown reste globalement non tempéré, le fait d'avoir introduit un solvant relativement volatil (xylène à la place du butyrate dans le cas de DCP) amène à observer une ébullition significative dans la période post-emballlement. Ceci peut influencer la nature et la composition de la solution traversant l'événement durant cette période. Quant à la solution DCP dans le butyrate, le refroidissement après le second pic de pression confirme à la fois que cette solution reste sensible à la vaporisation et qu'elle reste la moins sensible des systèmes utilisés lors des essais maquette.

IV.B.3 La température maximale et ΔT_r

ΔT_r est l'augmentation de la température due à la réaction. Dans le cas d'un scénario adiabatique, sa détermination est simple : c'est la différence entre la température initiale et la température maximale. Dans le cas d'un scénario incendie, la détermination de ΔT_r nécessite la soustraction de l'élévation de la température due à l'incendie. Nous le faisons de façon graphique ainsi que décrit dans la Figure 73.

Figure 73 : Méthode de détermination de ΔT_r - cas de l'essai C5 en simulation incendie.

■ Cellule fermée.

■ Cellule ouverte à 26 bar

Figure 74 : Essais maquette - Evolutions de T_{max} et de ΔT_r en fonction de P_{max} .

La Figure 74 montre l'évolution de T_{max} et ΔT_r sur les trois solutions testées en maquette. Nous y observons que, même si les décompositions des deux peroxydes se déroulent à des températures différentes, le réchauffement dû à ces réactions (ΔT_r) reste du même ordre de grandeur. Dans le cas de la solution DCP 40 % dans le butyrate, T_{max} et ΔT_r restent constantes quelle que soit la pression maximale atteinte. Confirmant que cette solution se comporte comme un pur gassy. Sur la solution DCP 40 % dans le xylène, nous observons que la température maximale et ΔT_r diminuent lorsque P_{max} diminue (lorsque A/V augmente). Ce résultat confirme l'influence du blowdown sur la cinétique et que ce système donne lieu à une vaporisation d'autant plus intense que l'aire de l'évent est importante. Concernant la solution tBPEH dans le xylène, nous constatons que T_{max} et ΔT_r

diminuent légèrement lorsque P_{\max} diminue. Cela indique qu'il y a tout de même une vaporisation sur cette solution, même si elle demeure faible par rapport à la solution de DCP dans le xylène. Notons que globalement, les températures maximales atteintes lors des essais avec le tBPEH dans le xylène sont beaucoup plus faibles que celles atteintes sur les essais avec la solution DCP dans le xylène. Ceci explique certainement en partie pourquoi les effets thermiques sont moins perceptibles dans le cas de tBPEH.

Lorsqu'il y a vaporisation, la fraction vaporisée diminue à haute pression. D'où la convergence des T_{\max} et des ΔT_r vers les mêmes valeurs. A haute pression, les valeurs de ΔT_r des essais maquette convergent également avec celle des essais en cellule fermée et en cellule ouverte sous 26 bars (laissant penser que le butyrate et le xylène ont la même capacité massique – C_p –). A partir de cette donnée, nous avons évalué l'enthalpie de réaction à partir de la relation :

$$\Delta H_r (J / mol) = \frac{m_0}{n_{\text{peroxyde}}} C_p * \Delta T_r$$

Avec $C_p = 2,0873.10^5 \text{ J.Kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ soit $1969,1 \text{ KJ}/(\text{Kg.K})$. Avec la solution de DCP dans le xylène, nous trouvons $\Delta H_r(\text{DCP}) = 175 \pm 7 \text{ KJ} / mol$. Cette valeur est inférieure à celles trouvées dans la littérature (199 à 290 KJ/mol). Avec la solution de tBPEH dans le xylène, nous trouvons $\Delta H_r(\text{tBPEH}) = 200 \pm 4 \text{ KJ} / mol$ et cette fois, la valeur trouvée est proche des données bibliographiques (190 KJ/mol).

La vaporisation d'un solvant volatil (le xylène) consomme une fraction d'enthalpie d'autant plus importante que la pression est faible. La moitié environ pour les deux essais maquette DCP dans le xylène de faible pression maximale (ΔT_r passe de 140°C à 70°C) lorsque l'évent devient grand (correspond aux plus faibles P_{\max}).

Bien que la pression varie au cours d'un essai maquette ou cellule fermée, la pression maximale semble pertinente pour corréliser la fraction vaporisée. Ce qui signifie que les essais calorimétriques (cellule ouverte à différentes pressions initiales) sont effectivement de bons moyens de prévoir ce qui se passerait au cours d'un éventuel blowdown, du point de vue thermique.

La confrontation des solutions de DCP dans le butyrate et dans le xylène nous montre par ailleurs typiquement l'effet de la vaporisation sur la violence de la réaction. Les essais maquette ont été réalisés sur la même plage de rapports A/V ($0,8.10^{-3}$ à 3.10^{-3} m^{-1}). Pour les faibles A/V, les deux solutions conduisent à peu près aux mêmes T_{\max} et ΔT_r . Quand les rapports A/V deviennent grands, il n'y a pratiquement pas de modification pour la solution la moins volatile (DCP dans le butyrate).

Mais pour la solution la plus volatile, la forte vaporisation ralentit considérablement la cinétique de réaction et les pressions T_{\max} et ΔT_r sont bien plus faibles, d'où les faibles pressions maximales ($\leq 4,5$ bar au lieu de 12 à 15 bar pour le DCP dans le butyrate avec les mêmes A/V dans des conditions expérimentales voisines par ailleurs). Savoir prendre en compte cet effet de la vaporisation est l'objet de notre étude. La maquette nous permettra de le quantifier et de mettre en évidence son effet sur le dimensionnement de l'évent. Un travail plus abouti aurait pu consister à proposer une méthode de dimensionnement de type DIERS qui tienne compte de ce phénomène. Mais cela ne sera pas traité dans la suite.

IV.B.4 La vitesse de montée en température : mesure de la cinétique de décomposition

La Figure 75 montre les allures caractéristiques des courbes d'évolution de la vitesse de montée en température en fonction de la température. Pour les solutions tBPEH dans le xylène et DCP dans le butyrate : la vitesse de montée en température n'est (quasiment) pas modifiée après l'ouverture de l'évent. C'est le comportement typique d'un système non tempéré. Et avec DCP dans le butyrate, la vitesse maximale de montée en température n'est pas modifiée, quelle que soit la taille de l'évent. Confirmant que cette solution est vraiment très proche d'un pur gassy. Avec la solution de tBPEH dans le xylène, on note tout de même une influence de la vaporisation sur \dot{T}_{\max} .

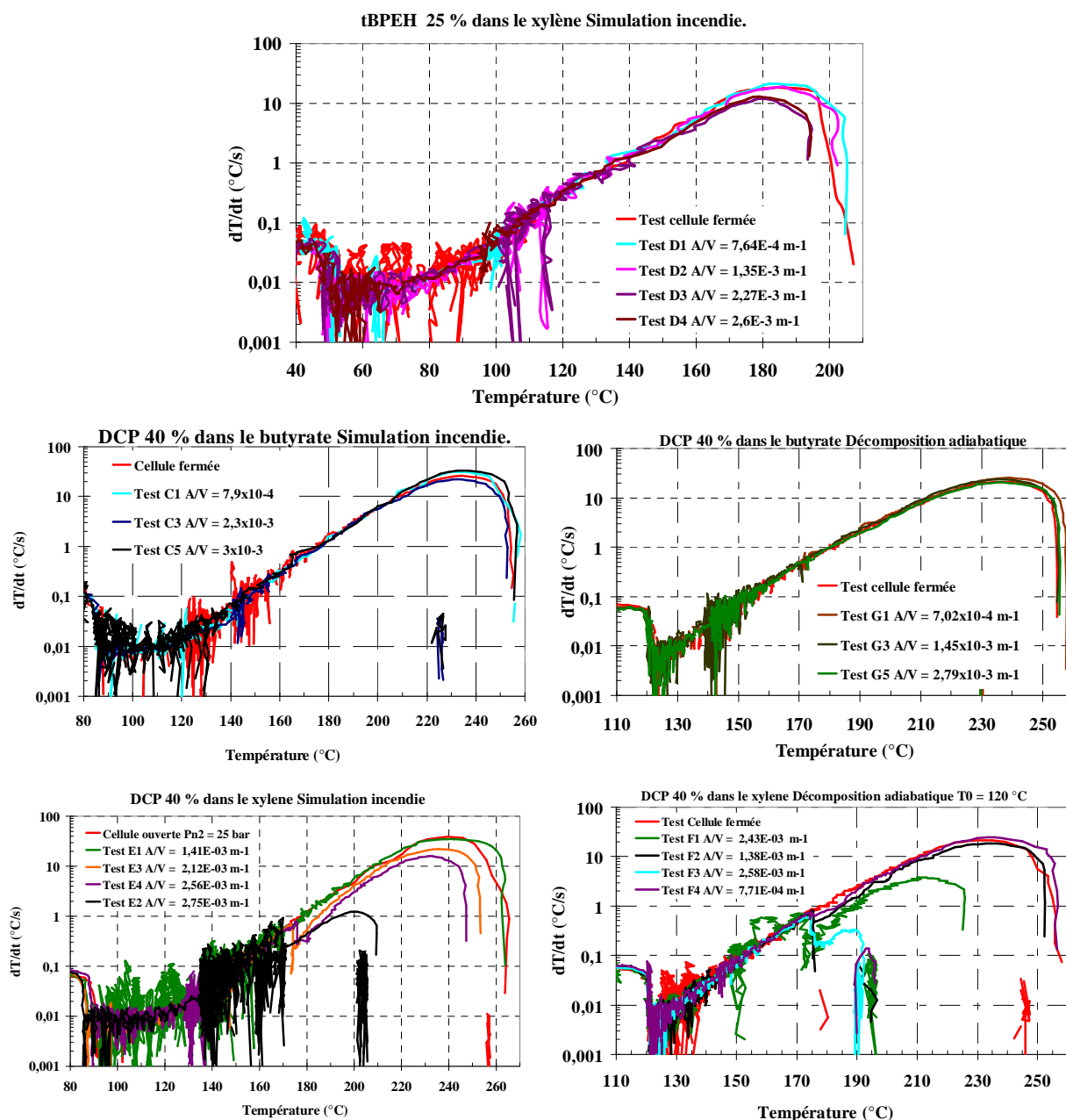


Figure 75: Essais maquette – Evolution de la vitesse de montée en température.

Aux faibles valeurs des rapports A/V l'influence de la vaporisation sur la décomposition de la solution DCP dans le xylène reste négligeable que ce soit en simulation incendie ou en adiabatique : à l'ouverture de l'événement, la vitesse de montée en température n'est pas perturbée. Lorsqu'on augmente le rapport A/V, la courbe de $\dot{T}(T)$ présente une cassure à l'ouverture de l'événement. C'est la conséquence de la sensibilité à la forte vaporisation qui a lieu à ce moment. Et l'atténuation de la réaction due à cette vaporisation se traduit par le fait que la \dot{T}_{\max} est considérablement atténuée. Ainsi que le montre la Figure 76 qui compare les vitesses maximales de montée en température lors des essais maquettes.

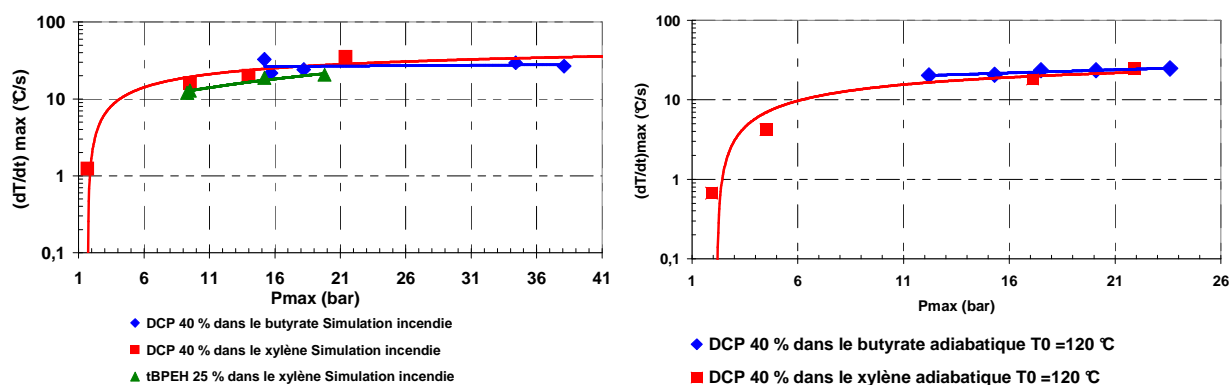


Figure 76 : Essais maquette - Evolution de la vitesse maximale de montée en température

L'évolution de la vitesse maximale de montée en température confirme les conclusions issues de l'observation de la température durant à l'ouverture de l'évent :

- Les solutions tBPEH dans le xylène et DCP dans le butyrate ont un comportement non tempéré et le fonctionnement de l'évent n'a pas d'influence sur la cinétique de réaction à l'ouverture de l'évent.
- A l'ouverture de l'évent, la solution DCP dans le xylène passe d'un comportement non tempéré à un comportement très sensible à la vaporisation lorsque la taille de l'évent augmente. Lorsque le rapport A/V augmente, la pression entre les deux pics de pression chute très bas et une ébullition intense s'installe freinant la vitesse de montée en température (et limitant la température maximale).

Conclusions sur les aspects thermiques du blowdown.

D'après la classification DIERS et notre étude des essais calorimétriques, la solution DCP 40 % dans le butyrate est celle qui se rapproche le plus du pur gassy. Ce caractère s'est confirmé, durant les essais maquette, du point de vue thermique. En effet, sur l'intervalle des rapports A/V utilisés, l'ouverture de l'évent n'a aucun effet visible sur la cinétique de réaction.

La solution DCP 40 % dans le xylène est la plus sensible à la vaporisation. Il en résulte que la solution présente deux comportements :

- Aux faibles rapports A/V, la solution se comporte quasiment comme un pur non tempéré.
- Aux forts rapports A/V, la vaporisation freine de façon considérable l'évolution de la température (et donc la violence de la décomposition). Son comportement se rapproche de celui d'un système tempéré.

Le point où cette transition a lieu dépend de la taille de l'orifice de respiration (fixe la température à l'ouverture de l'évent) et de celle de l'évent (conditionne la chute possible de la pression vers un point d'ébullition).

La solution tBPEH 25 % dans le xylène est hybride selon la classification DIERS. Elle a montré une légère sensibilité à la vaporisation lors des essais maquette. Mais dans la gamme des rapports A/V utilisés, la chute de pression est très faible à l'ouverture de l'évent ($P_{\text{after set}} \approx 2$ bar). Le résultat est qu'il se comporte globalement presque comme un pur gassy alors que l'étude calorimétrique laissait penser à un comportement hybride.

Le comportement des solutions DCP dans le xylène peut être très dangereux pour la manipulation de ce genre de solutions hybrides : avec une certaine taille d'évent, la solution est très sensible à la vaporisation et la pression maximale est assez faible. Mais lorsqu'on diminue la taille de l'évent (l'écart peut être faible), l'effet de la vaporisation devient moins important et la pression maximale peut être alors bien plus élevée. On peut également le voir sous un autre angle : pour une telle solution, augmenter légèrement la taille de l'évent permet de réduire considérablement la pression maximale atteinte. La sensibilité à la taille de l'évent est bien plus grande dans ce genre de systèmes que dans le cas de systèmes purement gassy. Il peut également avoir des incidences sur le dimensionnement des événements : est-il réaliste de dimensionner ce genre de systèmes comme s'ils étaient de purs non tempérés ? En effet, si la réaction est atténuée par l'ouverture de l'évent et que cela n'est pas pris en compte dans le calcul de l'évent, il est possible d'aboutir à des surdimensionnements importants. Nous reviendrons sur ce point dans la suite.

La détente après le second pic de pression s'accompagne d'un refroidissement et d'une ébullition. Si ceci était prévisible avec les solutions ayant un solvant très volatil (le xylène), nous avons été surpris de voir le même comportement avec un solvant peu volatil (le butyrate). Les produits de décomposition dont certains sont vaporisables expliquent probablement cette observation. Une grande partie du liquide mesuré après le second pic devrait être constitué de vapeur condensée.

IV.C Les régimes d'écoulement durant le blowdown.

Dans ce chapitre, nous allons tenter d'exploiter les mesures aval (volumes de gaz et de liquide évacués) pour déterminer si l'écoulement durant le blowdown est monophasique gaz ou diphasique au moment du turnaround. Cette information est importante pour la confrontation des expériences avec les calculs théoriques (que nous aborderons plus tard) pour le dimensionnement des événements.

Nous tenterons également de vérifier si les modèles de level-swell permettent de prédire les observations expérimentales.

IV.C.1 Un système presque pur gassy : le DCP 40 % dans le butyrate.

IV.C.1.a Les observations expérimentales en maquette 0,1 L.

Les essais maquette avec la solution DCP 40 % dans le butyrate ont donné lieu à deux types de blowdown. En effet, les essais correspondant aux faibles valeurs du rapport A/V ($\leq 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$, essais C1, C2 et G1) donnent lieu à un écoulement purement gaz de l'ouverture de l'évent au turnaround. La très faible quantité de liquide mesurée lors de ces essais n'apparaît que lorsque la sortie de gaz est terminée (Figure 77). Elle est probablement le fruit de la condensation des vapeurs issues de la faible vaporisation qui a lieu durant le refroidissement post emballement.

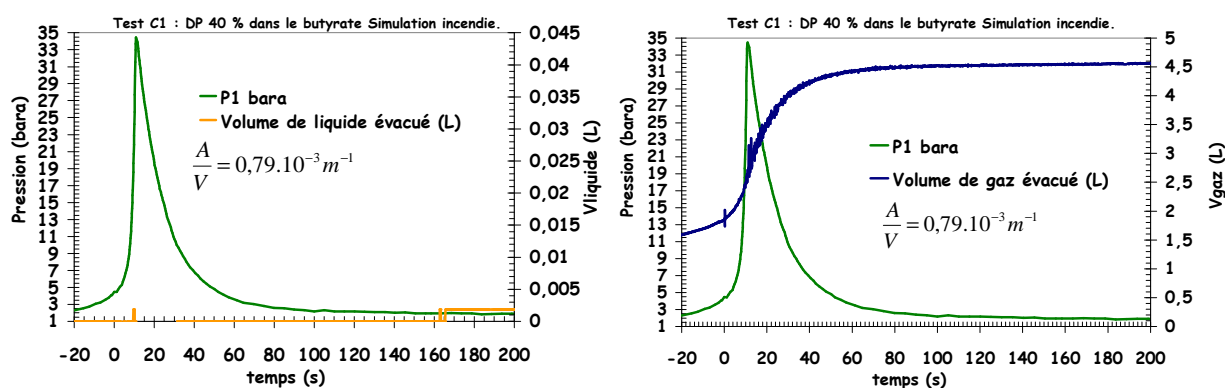


Figure 77 : Blowdown de la solution DCP 40 % dans le butyrate – cas de l'essai C1.

Sur les essais correspondant à $A/V > 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$, nous observons un écoulement purement gaz jusqu'au turnaround, instant autour duquel commence une sortie de liquide (difficile de distinguer si cela se passe juste à cet instant, peu de temps avant ou après). Sauf pour l'essai G5 (peut-être aussi l'essai C3, mais la mesure n'est pas assez nette, voir Figure 78) qui donne lieu à une sortie de liquide avant et très probablement pendant le turnaround. Cela s'explique par le fait que les essais C5 et G5 correspondent aux plus grands A/V ($\geq 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$).

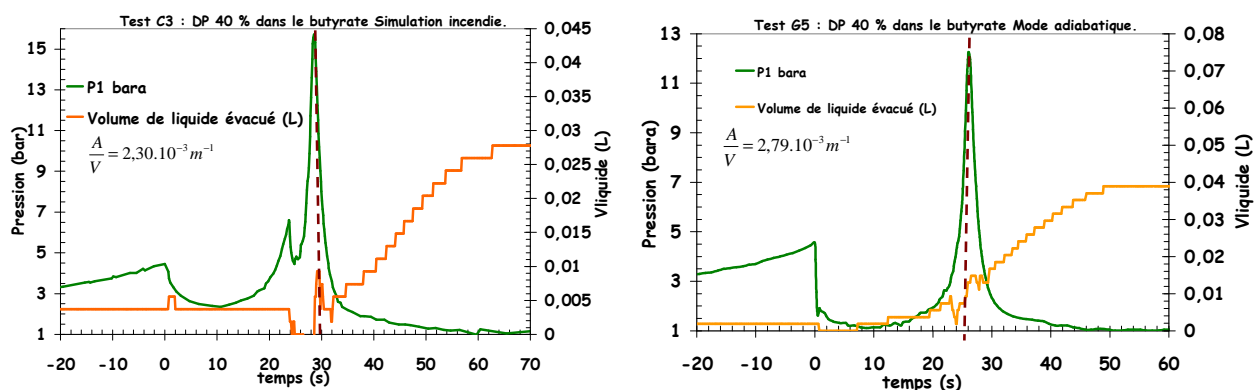


Figure 78 : Blowdown de la solution DCP 40 % dans le butyrate – volume de liquide évacué lors des essais C3 et G5.

L'ensemble des courbes est en annexe de ce document. Le Tableau 11 regroupe la nature de l'écoulement, telle que nous l'avons observée avec les mesures aval, pour chaque essai maquette avec la solution de DCP 40 % dans le butyrate.

	Test	A/V (1/m)	Pmax bar	Ecoulement à Pset	Ecoulement au turnaround.
Simulation incendie.	C1	7,89E-04	34,4	Gaz	Gaz
	C2	1,31E-03	38,1	Gaz	Gaz
	C3	2,30E-03	15,7	Gaz	Gaz
	C4	2,16E-03	18,2	Gaz	Gaz
	C5	3,00E-03	15,2	Gaz	Gaz
Mode adiabatique.	G1	7,02E-04	23,6	Gaz	Gaz
	G2	1,55E-03	17,5	Gaz	Gaz
	G3	1,45E-03	20,1	Gaz	Gaz
	G4	2,09E-03	15,31	Gaz	Gaz
	G5	2,79E-03	12,2	Gaz	Diphasique.

Tableau 11 : DCP 40 % dans le butyrate – les régimes d'écoulements à l'évent selon les observations aval (en vert et violet, les observations sûres, en bleu, celle avec des doutes).

IV.C.1.b Confrontation maquette 0,1 L vs modèles d'écoulements monophasique gaz /vapeur.

Avec la solution de DCP à 40 % en masse dans le butyrate, l'essentiel des essais a conduit à un écoulement gaz au turnaround. Ce résultat expérimental est globalement confirmé par les calculs de level-swell. D'autre part, la maquette permet de mesurer en temps réel la quantité de gaz évacuée à travers l'évent. Nous pouvons donc comparer les débits de gaz mesurés en maquette et ceux obtenus par un modèle d'écoulement de gaz (voir partie bibliographique, le gaz considéré ici étant le méthane $M = 16$ g/mol). Ceci pour évaluer leur précision. Cette comparaison est rendue possible ici grâce à la bonne résolution de la carte de mesure qui transmet la pression de gaz dans la cloche aval (Carte N.I 6010). Faire la même chose avec la mesure du liquide évacué serait bien plus difficile car la carte par laquelle les mesures sont transmises dans ce cas (WEST) a une résolution bien plus faible rendant toute dérivation impossible.

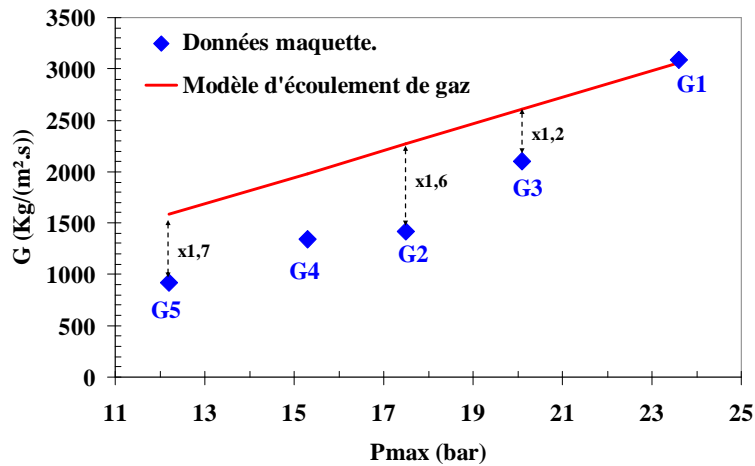


Figure 79 : Comparaison des flux massiques de gaz mesuré et calculé.

La Figure 79 compare les flux de méthane calculés et mesurés avec la maquette. Globalement, le flux massique mesuré avec la maquette est inférieur au flux calculé par le modèle d'écoulement de gaz, même si l'erreur ne nous paraît pas énorme (au maximum égal à un facteur 1,7). Mais dans le cas du seul essai (G1) où nous sommes vraiment sûrs que l'écoulement est monophasique gaz au turnaround, le modèle et la mesure coïncident de façon remarquable. Il se peut donc que l'écoulement ne soit pas complètement monophasique pour les autres essais, ce d'autant plus que l'essai G5 (qui nous semble **vraiment** diphasique au turnaround), ne se distingue pas tellement des autres. D'autre part, durant les phases d'étalonnage de la maquette avec de l'azote, nous avons remarqué que le débit de gaz présentait des transitoires (Figure 80).

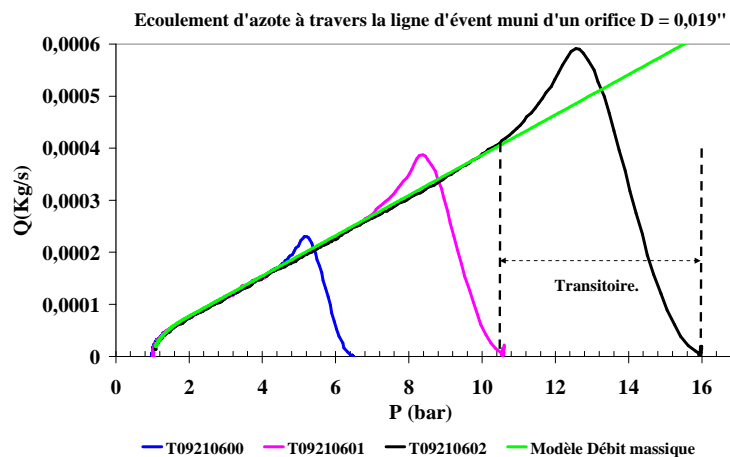


Figure 80 : Etalonnage d'un orifice calibré à l'azote.

Durant ces transitoires, le débit réel est d'abord inférieur puis supérieur à l'estimation du modèle avant l'établissement du régime permanent qui correspond mieux au modèle. Or le turnaround est très bref (la détente est initiée aussi tôt après). Il se peut donc que la mesure instantanée soit dans un transitoire.

IV.C.1.c Confrontation maquette 0,1 L vs modèles de level-swell.

Nous avons réalisé un calcul de level-swell avec un régime churn-turbulent dans le réacteur (Figure 81). Les détails des calculs ont été regroupés en annexe. Rappelons que ce modèle de level-swell prévoit un écoulement monophasique gaz si la fraction volumique de gaz au désengagement (α_D) est inférieure à la fraction volumique moyenne de gaz dans le réacteur au moment considéré. Comme nous considérons des cas où la quantité de fluide évacuée au turnaround est négligeable, nous prendrons $\bar{\alpha} = \alpha_0$.

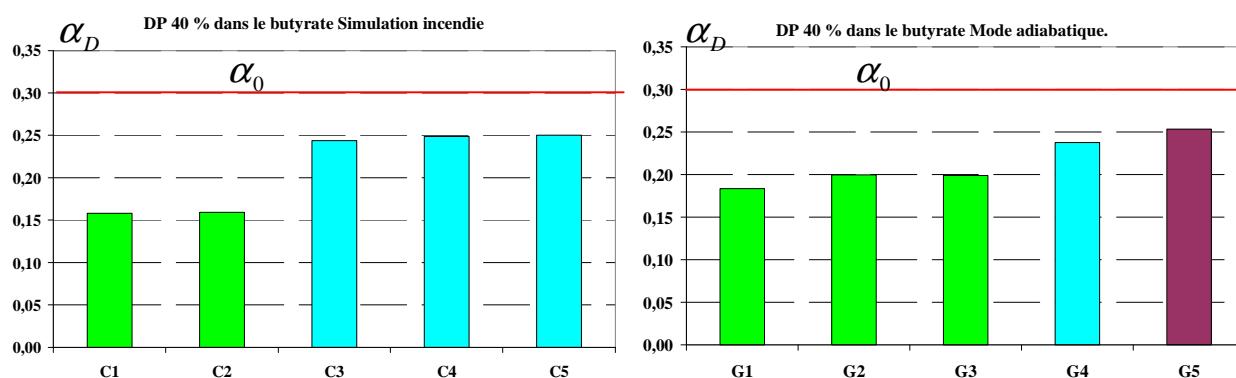


Figure 81 : Résultats des calculs de level-swell avec la solution de DCP dans le butyrate (la code couleur reprend celui du Tableau 11).

Globalement, le modèle de level-swell prédit un écoulement monophasique gaz au turnaround pour tous les essais maquette réalisés. Quelques contradictions semblent apparaître avec les observations expérimentales. Mais en observant les valeurs de α_D , nous voyons que pour les essais qui portaient à caution (C3 à C5, G4 et G5), elles sont proches de la limite d'initiation d'un écoulement diphasique (0,24 à 0,25 au lieu de 0,30). Compte tenu des incertitudes liées à la fois à l'observation et aux calculs, nous pouvons considérer que l'accord est plutôt remarquable.

IV.C.2 Un système très sensible à la vaporisation : le DCP 40 % dans le xylène.

IV.C.2.a Les observations expérimentales en maquette 0,1 L.

Le blowdown de la solution DCP 40 % dans le xylène se comporte comme celui de HPOC 30 % dans le butyrate (voir partie bibliographique). En effet, pour l'essai correspondant au plus faible rapport A/V (essai F4, $A/V = 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-1}$), le flux à l'ouverture de l'évent est purement monophasique gaz jusqu'au turnaround, et la sortie de liquide n'est mesurée qu'après le turnaround. Après la pression maximale, le flux de gaz évacué s'arrête très vite alors que celui du liquide se poursuit tout au long de la détente post emballement et le refroidissement qui l'accompagne (voir

Figure 82). Ce blowdown correspond à un blowdown de type III défini lors de l'étude de la solution HPOC dans le butyrate (Véchet, 2006).

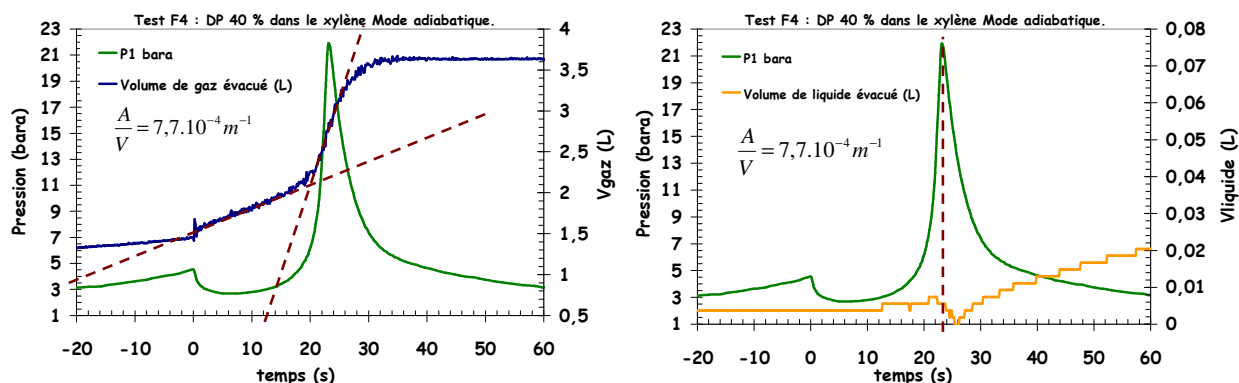


Figure 82 : Blowdown de la solution DCP 40 % dans le xylène – cas de l'essai F4.

La précision de l'instrumentation aval ne nous permet pas de déterminer si l'initiation de la sortie de liquide a lieu juste au moment du second pic, peu de temps avant, ou peu de temps après. Mais il nous semble plus probable que ce soit le début de la détente qui donne lieu à une sortie de liquide.

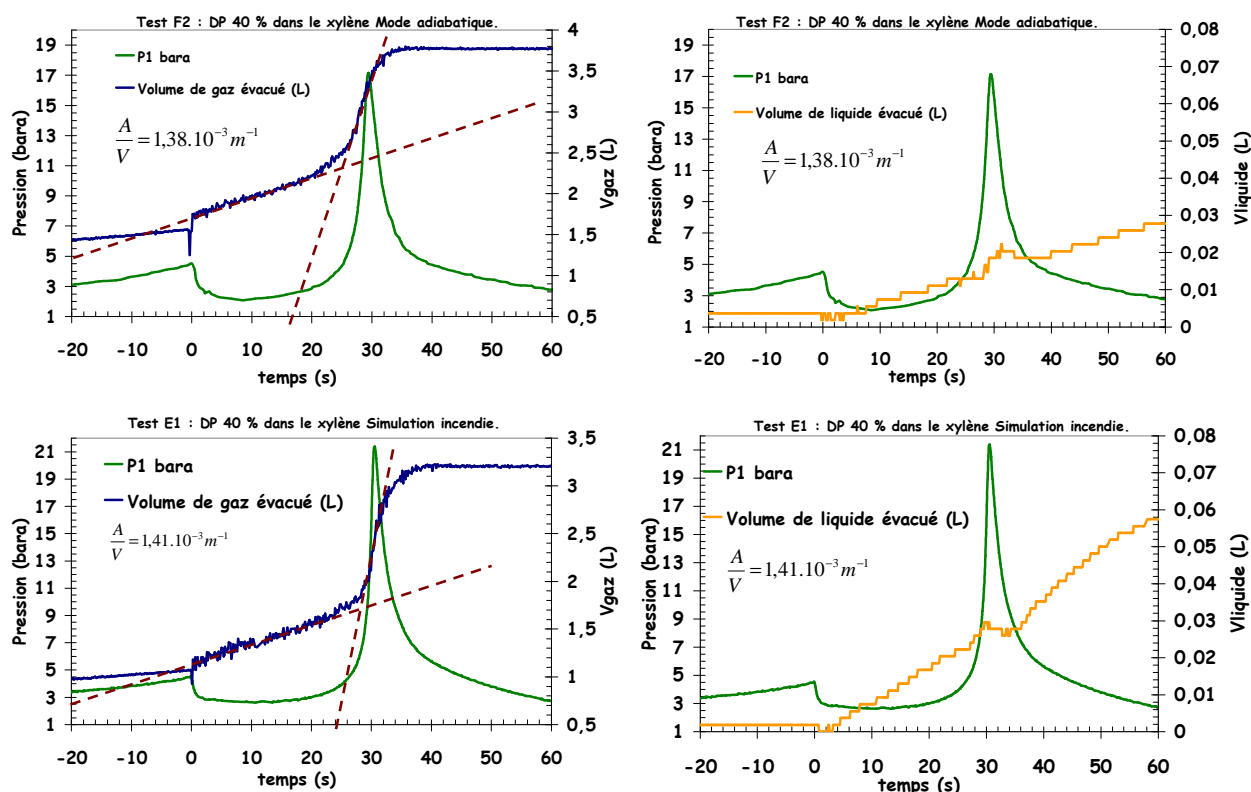


Figure 83 : Blowdown de la solution DCP 40 % dans le xylène – cas des essais F2 et E1.

Pour les essais correspondant aux rapports A/V intermédiaires (tels que $10 \text{ bara} \leq P_{\text{max}} \leq 22 \text{ bara}$), un écoulement liquide-gaz/vapeur est observé dès l'ouverture de l'évén. La sortie de liquide marque une pause pendant le second pic de pression. Elle ne reprend que durant la détente qui suit (voir Figure 83) : c'est l'écoulement de type II. Cette fois encore, le flux de gaz s'arrête assez vite après le second pic alors que celui du liquide se poursuit tout au long du refroidissement post

emballement. Durant cette période, il y a donc de la vapeur condensée qui est mesurée comme étant du liquide en aval. Nous rappelons que dans tous les essais maquette avec cette solution, la température de stabilisation après l'emballement (T_{stab}) est supérieure à la température d'ébullition du xylène à pression atmosphérique.

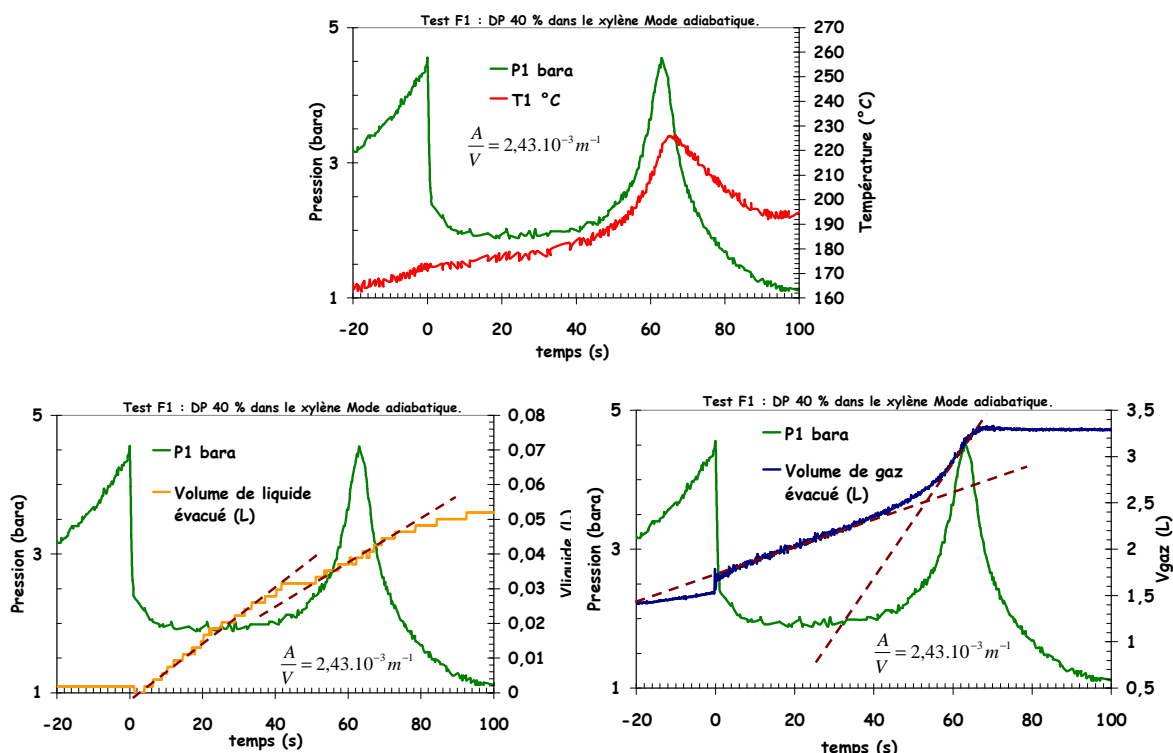


Figure 84 : Blowdown de la solution DCP 40 % dans le xylène – cas de l'essai F1.

Cependant, avec les essais correspondant aux faibles rapports A/V (tels que $P_{max} \leq 4.5$ bara), nous observons une sortie de gaz et de liquide de l'ouverture de l'évent à la fin du blowdown sans marquer une pause au moment du second pic de pression (lorsqu'il a lieu). Cet écoulement correspond à l'écoulement de type I défini par Véchat (Voir dans la bibliographie). Ce sont aussi les essais où la vaporisation est rendue très intense par l'ébullition. La mesure de gaz en sortie durant cette période, et l'augmentation de la température (quoique faible), indiquent que la réaction n'est pas totalement arrêtée par l'ébullition qui a lieu (Figure 84). Pour ces essais, l'essentiel du liquide est évacué en même temps que le gaz avant le turnaround : le liquide évacué pendant le blowdown est une solution de liquide entraîné par le gaz et de vapeur condensée.

Il faut également noter que le changement de scénario (adiabatique ou simulation incendie) ne change pas de façon considérable le déroulement du blowdown.

	Test	A/V (1/m)	Pmax bara	Ecoulement à Pset	Ecoulement au turnaround.
Simulation incendie.	E1	1,41E-03	21,4	Gaz	Gaz
	E2	2,75E-03	1,68	Diphasique	Diphasique
	E3	2,12E-03	14	Gaz	Gaz
	E4	2,56E-03	9,53	Diphasique	Gaz
Mode adiabatique.	F1	2,43E-03	4,5	Diphasique	Diphasique
	F2	1,38E-03	17,1	Diphasique	Gaz
	F3	2,58E-03	1,92	Diphasique	Diphasique
	F4	7,70E-04	21,92	Gaz.	Gaz

Tableau 12 : DCP 40 % dans le xylène – les régimes d’écoulements à l’évent selon les observations aval.

Les tests E1, E3 et E4 semblent donner un écoulement monophasique gaz au deuxième pic de pression (sortie de liquide dès l’ouverture de l’évent, stagnation autour de Pmax et reprise de la sortie de liquide après le turnaround). Pour le test E2, on mesure du liquide dès l’ouverture de l’évent. L’évolution de la température montre qu’il y a aussi de la vapeur qui est évacuée. L’écoulement à travers l’évent pour le test E2 est certainement composé de liquide/gaz/vapeur. Les essais F2 et F4 semblent donner un écoulement monophasique gaz au second pic, mais la conclusion est moins certaine pour l’essai F2 (même cas que les essais E1, E3 et E4). Lors des essais F1 et F3, du liquide a été mesuré en sortie dès l’ouverture de l’évent. Ce liquide est en partie de la vapeur condensée dans le liquide de trempe. La comparaison avec l’écoulement monophasique gaz devrait donc être faite ici avec une grande prudence.

IV.C.2.b Confrontation maquette 0,1 L vs modèles de level-swell.

La Figure 85 : présente les résultats des calculs de level-swell appliqués à la solution de DCP 40 % en masse dans le xylène.

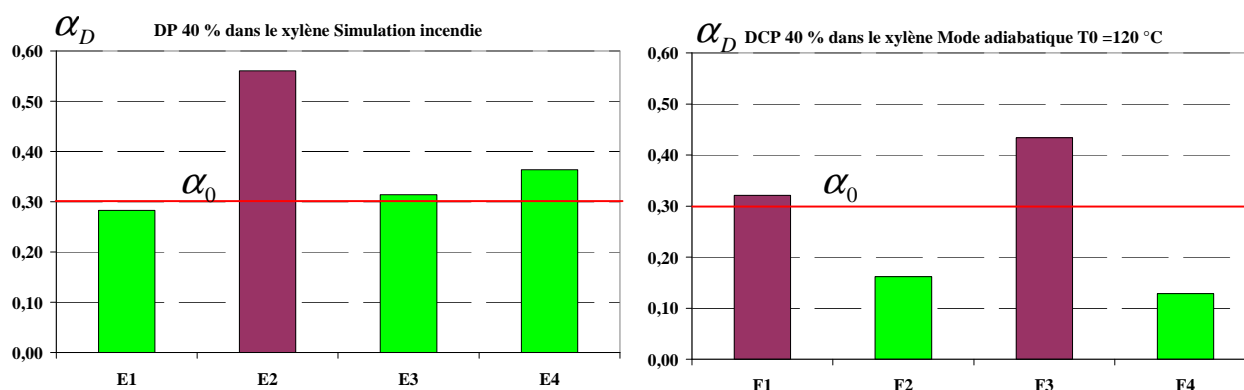


Figure 85 : Résultats des calculs de level-swell avec la solution de DCP dans le xylène (le code couleur reprend celui du Tableau 11).

Sur les 8 essais étudiés ici, 6 présentent un accord entre les observations expérimentales et les calculs de level-swell. Les deux essais qui présentent un désaccord (E3 et E4) sont à la limite de la transition (α_D vaut 0,32 et 0,36). Compte tenu des approximations, nous aurions bien pu tomber de

l'autre côté de la barrière. De prime abord, cela représente un résultat remarquable. Mais en observant de plus près, sur les 6 essais qui marquent un accord entre les observations expérimentales et les calculs de level-swell, 2 sont aussi à la limite de la transition (E1 et F1, α_D vaut 0,28 à 0,32). Ceci explique pourquoi nous avons quelques difficultés à juger de la nature de l'écoulement à partir des mesures aval. Nous avons cependant 4 essais qui montrent un parfait accord entre les observations et les calculs.

IV.C.3 Un système de sensibilité intermédiaire à la vaporisation : le tBPEH 25 % dans le xylène.

IV.C.3.a Les observations expérimentales en maquette 0,1 L.

A l'ouverture de l'évent, nous mesurons une sortie de liquide en même temps que la sortie de gaz. Cette évacuation de liquide se poursuit tout au long du blowdown.

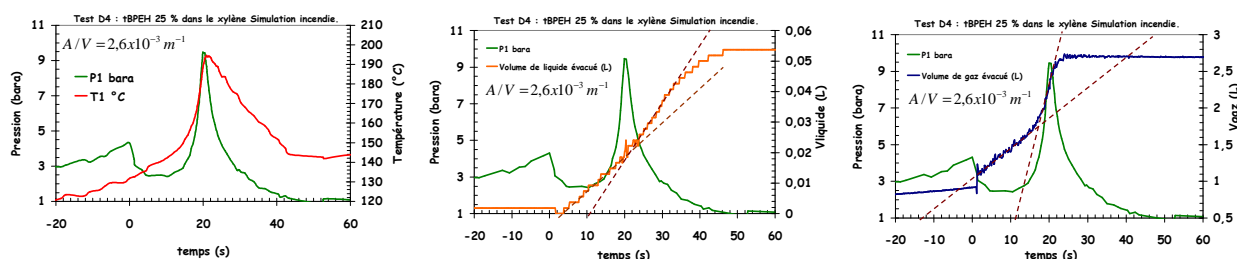


Figure 86 : Blowdown de la solution tBPEH 25 % dans le xylène en simulation incendie – cas de l'essai D4

Nous avons précédemment établi qu'à l'ouverture de l'évent, la solution est bien en dessous de son point d'ébullition (à la pression atteinte après l'ouverture de l'évent). Le liquide mesuré dès l'ouverture de l'évent doit donc être composé essentiellement de liquide entraîné par le gaz.

Les courbes d'évolution des volumes de gaz et de liquide présentent deux pentes. En ce qui concerne le volume de gaz, la rupture de pente a lieu avant le second pic de pression. Elle doit être provoquée par l'accélération de la réaction. En effet, c'est autour du turnaround que la pente du volume de gaz est plus raide. Quant au volume de liquide évacué, la rupture de pente a lieu autour du turnaround (juste à ce moment ou peu de temps après). Un fait remarquable (qui se reproduira par la suite), est qu'il sort plus de liquide après que la sortie de gaz se soit arrêtée qu'avant. De plus, la sortie de liquide s'arrête lorsque la pression se stabilise à la pression atmosphérique, et cet instant aussi correspond au moment où la température atteint sa température de stabilisation post emballement (T_{stab} , Figure 86). C'est donc le moment où l'ébullition intense qui précède s'arrête. C'est presque uniquement cette ébullition qui explique l'évacuation de liquide après le turnaround. Le liquide mesuré après l'arrêt d'évacuation de gaz comporte donc de la vapeur condensée dans

l'eau de trempe. La rupture de pente constatée sur la courbe d'évolution du liquide évacuée doit être le fait que le liquide évacué change de régime : d'abord du liquide entraîné entre les deux pics de pression, puis essentiellement de la vapeur condensée après. Il est cependant possible que l'ébullition donne elle aussi lieu à un entraînement de liquide. Au moment du second pic de pression, nous constatons des perturbations sur la mesure du volume de liquide. Ces dernières semblent être dues au fort bouillonnement gazeux qui se produit au turnaround dans la colonne de verre et/ou au passage d'un régime d'entraînement de liquide par le gaz à un régime d'ébullition. Nous allons considérer dans la suite qu'au turnaround, il y a écoulement diphasique les essais D1 à D4.

	Test	A/V (1/m)	Pmax bara	Ecoulement à Pset	Ecoulement au turnaround.
Simulation incendie.	D1	7,64E-04	19,8	Diphasique	Diphasique
	D2	1,35E-03	15,2	Diphasique	Diphasique
	D3	2,27E-03	9,3	Diphasique	Diphasique
	D4	2,60E-03	9,5	Diphasique	Diphasique

Tableau 13 : tBPEH 25 % dans le xylène – les régimes d'écoulements à l'évent selon les observations aval.

IV.C.3.b Confrontation maquette 0,1 L vs modèles de level-swell.

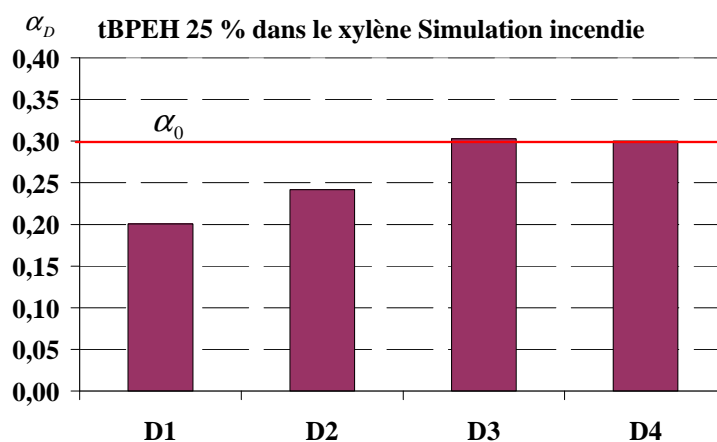


Figure 87 : Résultats des calculs de level-swell avec la solution de tBPEH dans le xylène (la code couleur reprend celui du Tableau 11).

La Figure 87 : présente les résultats des calculs de level-swell appliqués à la solution de tBPEH 25 % en masse dans le xylène. Sur les 4 essais étudiés, 2 confirment les conclusions issues des observations expérimentales et 2 les contredisent (dont 1 très nettement, l'essai D1). Ici encore, pour 3 essais les fractions de vide α_D sont à la limite de transition, si le régime d'écoulement dans le réacteur est bien de type churn-turbulent. Ceci explique certainement pourquoi il nous a été difficile de l'observer. Quant à l'essai D1, les calculs de level-swell indiquent que nous devrions avoir un écoulement monophasique gaz. Or nous avons conclu à un écoulement diphasique à partir des observations issues de la maquette. Il est donc probable que ce que nous avons pris pour du liquide

entraîné ne soit que de la vapeur condensée dans le liquide de trempe : même s'il n'y a pas d'ébullition, il peut y avoir une faible évaporation. Les mêmes calculs de level-swell mais à la pression d'ouverture réalisés à la pression d'ouverture prédisent un écoulement diphasique pour tous les essais avec un taux de vide α_D de 0,39 en moyenne sur les essais D1 à D4 : le liquide que nous avons mesuré avant le second pic de pression, sur l'ensemble des essais, contient bien du liquide entraîné et n'est pas constitué que de vapeur condensée.

Conclusions sur les régimes d'écoulement à l'évent.

A partir des enregistrements de la maquette, nous avons tenté de déterminer la nature de l'écoulement à P_{\max} , pour chacune des solutions testées. Ainsi, dans le cas de la solution de DCP dans le butyrate, la plus proche du pur gassy, nous avons essentiellement deux types de types d'écoulements : pour $A/V < 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$, il y a écoulement gaz jusqu'à P_{\max} et la sortie de liquide n'est initiée qu'après ce turnaround ; et pour les rapports supérieurs, la sortie de liquide est initiée de plus en plus en plus tôt et, pour quelques cas, elle a commencé même peu avant la pression maximale. Quant à la solution de DCP dans le xylène, elle se comporte comme la solution de HPOC 30 % en masse dans le butyrate (3 types d'écoulement selon le rapport A/V ainsi que décrit par Véhot 2006). La solution de tBPEH dans le xylène favorise l'écoulement diphasique. Ainsi, pour la totalité des essais réalisés, nous avons mesuré du liquide tout au long du blowdown.

Les calculs de level-swell, en supposant un régime churn-turbulent dans le réacteur, ont permis de confirmer une grande partie des observations expérimentales quant à la nature de l'écoulement au turnaround pour chacun des essais réalisés. Ils révèlent cependant quelques contradictions avec l'expérience, nous invitant à considérer les observations expérimentales avec précautions.

Les mesures de la maquette ont également permis d'évaluer les modèles d'écoulement de gaz. Il en résulte que ces derniers surévaluent le flux massique (G) par rapport à la mesure expérimentale. Les transitoires observés dans l'écoulement de l'azote à travers la ligne d'évent et la très courte durée du turnaround expliquent certainement cet écart.

IV.D Bilan matière du blowdown.

IV.D.1 Discussion sur le volume de liquide évacué.

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la quantité de liquide évacué durant le blowdown. Nous l'exprimerons en pourcentage de la masse de liquide initiale, car les volumes absolus varient entre les différents essais. Le but ici est de vérifier si ces mesures confirment les conclusions que nous avons faites jusque-là sur le déroulement du blowdown et de voir si elles donnent lieu à des enseignements supplémentaires.

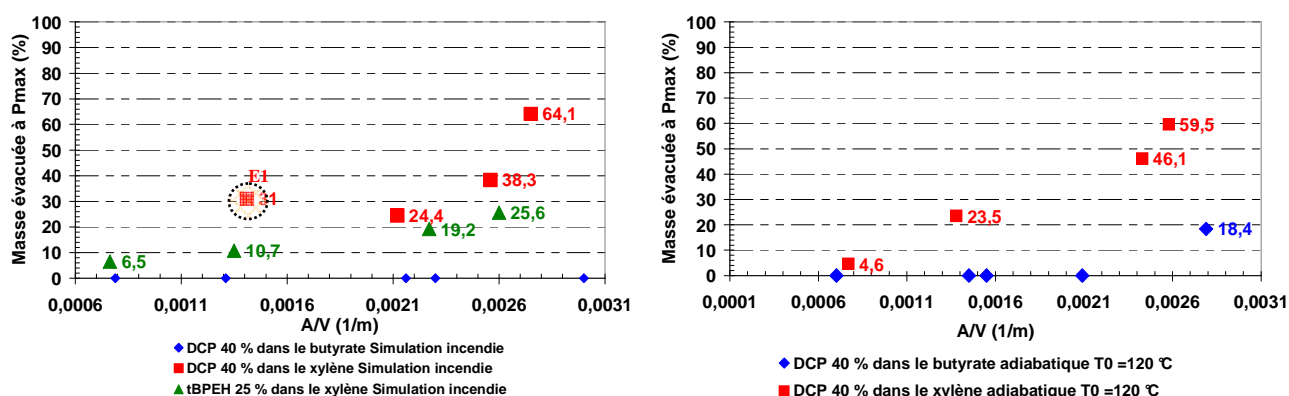


Figure 88 : Essais maquette – évolution de la masse évacuée à P_{max} en fonction du rapport A/V .

La Figure 88 montre l'évolution de la masse évacuée à P_{max} pour tous les essais réalisés suivant les deux scénarios étudiés. Nous y constatons globalement que plus le rapport A/V est grand, plus la masse évacuée à P_{max} est élevée. Cela confirme les observations de L. Véchet sur la solution HPOC dans le butyrate en simulation incendie : la masse évacuée à P_{max} peut représenter jusqu'à 60 % de la masse réactive.

La solution DCP 40 % dans le butyrate présente un caractère intéressant puisque nous observons qu'il n'y a jamais de masse évacuée avant P_{max} ^[16]. Pour tous ces essais, nous pouvons donc considérer un écoulement purement monophasique gaz au second pic de pression. Ce résultat est intéressant pour la comparaison des calculs DIERS avec les résultats de la maquette.

Le même DCP dissout dans le xylène conduit à une quantité de liquide évacuée à P_{max} qui n'est plus nulle. La vaporisation du xylène contribue certainement en grande partie à la masse mesurée.

^[16] Sauf pour un essai. Cette conclusion est plus évidente avec les enregistrements des essais en simulation incendie. En mode adiabatique, l'observation nous a conduit à considérer que les sauts sur la courbe de liquide évacué observés autour de P_{max} sont le fruit du bruit de mesure induit par l'intense bouillonnement (voir l'ensemble des courbes correspondantes en annexe).

La solution tBPEH 25 % dans le xylène expulse une quantité de liquide intermédiaire entre les deux solutions précédentes. Nous avons établi que cette solution ne donne pas lieu à une ébullition lors de l'ouverture de l'évent. Le liquide mesuré doit donc être essentiellement du liquide entraîné par le gaz.

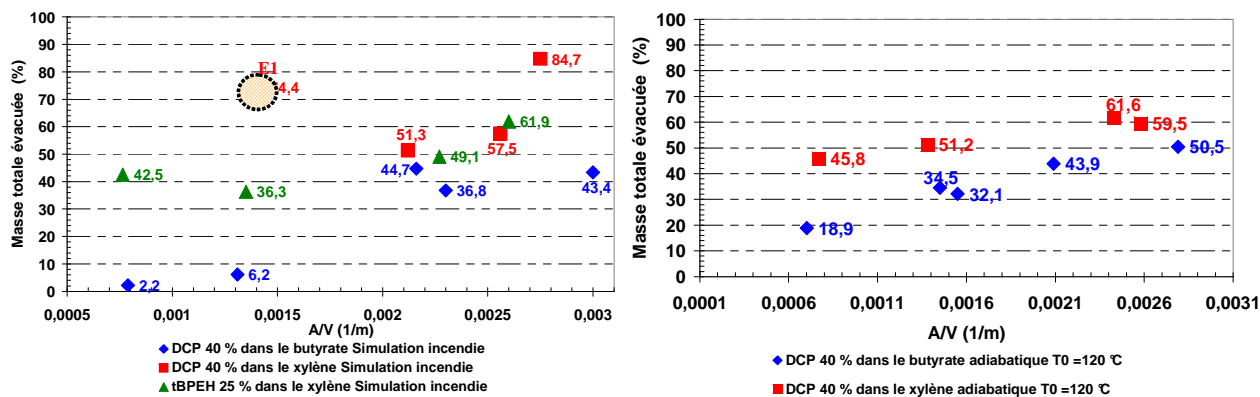


Figure 89 : Essais maquette – évolution de la masse totale évacuée en fonction du rapport A/V

La Figure 89 montre l'évolution de la quantité totale de liquide évacué mesurée dans le dispositif aval. Il est possible d'y faire exactement les mêmes commentaires que sur la Figure 88 :

- Plus le rapport A/V est grand, plus la masse évacuée est élevée ;
- La solution de DCP dans le xylène est celle qui rejette le plus de liquide, la solution DCP dans le butyrate celle qui en rejette le moins, la troisième solution étant intermédiaire entre les deux.

La solution DCP dans le butyrate est celle qui donne lieu à la plus faible vaporisation (température d'ébullition du solvant très élevée). Puisque une grande partie de la masse totale évacuée est constituée de vapeur condensée, il était prévisible que cette solution donne également lieu à la plus faible masse totale de liquide mesurée en aval de la ligne d'évent. La solution DCP dans le xylène est bien plus volatile que la solution précédente, à cause du solvant. Or, les températures (T_{set}) sont voisines entre les deux solutions. Nous avons donc une plus forte ébullition qui donne lieu à une plus grande sortie de liquide (que ce soit en vapeur condensée ou en liquide entraîné). Mais pour la solution tBPEH dans le xylène les températures atteintes (T_{set} et T_{max}) sont plus faibles. L'ébullition (essentiellement après le second pic de pression) est donc moins intense d'où la faible sortie de liquide par rapport à DCP dans le xylène.

Le point correspondant au plus faible rapport A/V de la solution DCP dans le xylène a donné une masse totale évacuée plus importante que deux essais de rapports A/V bien plus importants (entouré

sur la figure). La masse évacuée à P_{\max} est également élevée. Cet essai nous semble donc singulier (nous verrons dans la suite qu'il le demeure sous d'autres aspects du déroulement du blowdown).

Incertitude sur la mesure de masse évacuée : exemple de DCP dans le xylène.

Nous avons mesuré la variation de masse de la cellule de test. Le Tableau 14 la compare à la mesure aval de masse évacuée pour quelques essais.

Essais	$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{\text{mesure aval}}$	$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{\text{cellule}}$
E3	51,3 %	64,2 %
F2	51,2 %	57,6 %
F4	45,8 %	59,8 %

Tableau 14 : Bilan matière du blowdown – comparaison de la perte de masse mesurée en aval et celle réellement mesurée dans la cellule.

D'après les résultats du Tableau 14, il y a un écart entre la quantité de matière mesurée en aval et la perte mesurée en amont. Une partie de cet écart peut être la retenue dans la ligne d'évent. Une autre partie de la masse manquante peut correspondre au gaz évacué. Nous allons tenter de le vérifier.

La ligne d'évent est constituée d'une conduite de diamètre intérieur 1,7 mm sur une longueur totale de 70 cm (lignes d'évent et de respiration confondues). Le volume correspondant est de 1,6 mL soit environ 1,5 g de solution.

En simulation incendie, l'essai en cellule fermée avec le système DCP dans le xylène a donné une perte de masse de 3,2 g et en mode adiabatique, elle était de 3,1 g. En considérant que cette perte de masse ne correspond qu'à une masse de gaz produit par la décomposition, la production de gaz du DCP est donc 0,15 $\text{g}_{\text{gaz}}/\text{g}_{\text{de peroxyde}}$. Avec cette donnée, nous pouvons compléter le Tableau 14, pour les essais E2, F2 et F4, en rajoutant la perte de correspondant à la masse totale de gaz produit.

Essais	$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{\text{mesure aval}}$	$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{\text{gaz}}$	$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{\text{Tuyauterie}}$	$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{\text{Total aval.}}$	$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{\text{cellule réactive}}$
E3	51,3 %	6,0 %	2,1 %	59,4 %	64,2 %
F2	51,2 %	6,0 %	1,8 %	59,0 %	57,6 %
F4	45,8 %	6,0 %	1,9 %	53,7 %	59,8 %

Tableau 15 : DCP 40 % dans le xylène Essais Blowdown - Bilan matière global des essais E3, F2 et F4.

L'écart entre les mesures aval et la variation de masse de la cellule réactive est de l'ordre de 1,4 à 6 %. Cet écart est raisonnable, compte tenu de l'incertitude qu'il peut y avoir sur la masse réactive (on peut facilement perdre 2 à 3 g de la solution lors de son introduction dans la cellule).

IV.D.2 Discussion sur le nombre de mole de gaz évacué

Nous allons maintenant vérifier si le bilan matière sur le gaz évacué confirme ou étaye les conclusions tirées jusque-là sur le déroulement du blowdown. Nous chercherons particulièrement à voir si les décompositions ont été complètes ou si les éventuelles pertes de liquide réactionnel ont limité la quantité de peroxyde qui a réagi et qui a produit du gaz.

La Figure 90 montre l'évolution du volume total de gaz évacué pour tous les essais étudiés. Pour se ramener à une quantité comparable, nous exprimons le volume de gaz mesuré en mole de gaz par mole de peroxyde.

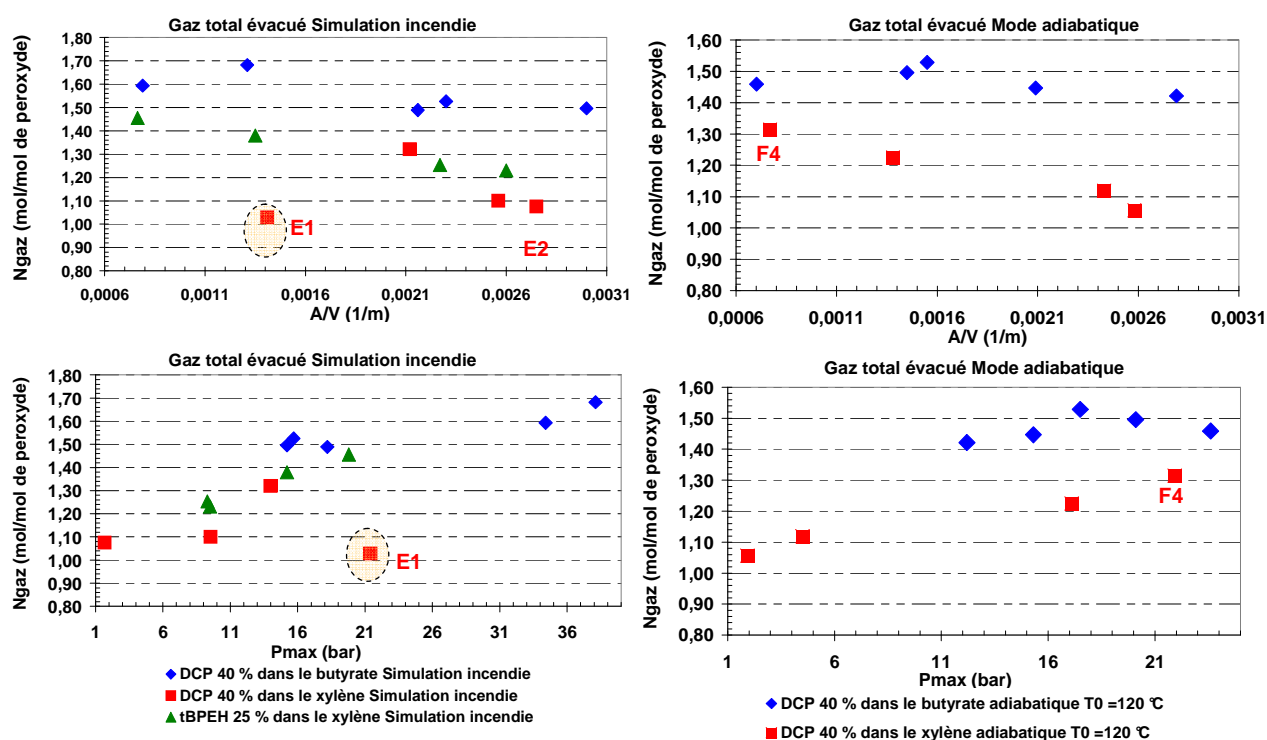


Figure 90 : Essais en maquette – Evolution de la quantité totale de gaz évacué en fonction du rapport A/V et de P_{\max} .

Pour la solution DCP 40 % dans le butyrate, nous avons établi que la perte de liquide à P_{\max} était nulle sauf pour l'essai de plus grand rapport A/V en mode adiabatique. Nous observons que la quantité **totale** de gaz produit est constante égale à 1,5 mol/mol $\pm 10\%$ avec une dispersion plus faible en mode adiabatique^[17]. Le fait que cette valeur demeure presque constante, surtout entre les deux scénarios (simulation incendie et adiabatique) confirme que lors de ces essais, la décomposition a concerné toute la masse initiale de peroxyde.

^[17] En simulation incendie, un essai donne un résultat supérieur à cette valeur, mais les autres se placent dans l'intervalle annoncé.

La solution DCP 40 % dans le xylène est celle qui a présenté la plus grande perte de masse à P_{\max} et plus le rapport A/V est grand, plus cette perte de masse est grande (jusqu'à 60 % de la masse initiale). En mode adiabatique (Figure 90), nous observons que plus le rapport A/V est grand, plus la quantité totale de gaz produit est faible : pour les essais à grand rapport A/V, une partie de la quantité initiale de peroxyde n'a pas réagi. Cela signifie également que dans le liquide mesuré, il n'y avait pas que des vapeurs condensées, mais aussi de la solution réactionnelle entraînée. Si nous comparons l'essai ayant produit le plus de gaz (l'essai F4) et celui qui en produit le moins (l'essai F3), nous constatons qu'entre ces deux essais, il y a eu environ 23 % de la quantité initiale de peroxyde qui n'a pas servi à la réaction.

Comparons l'évolution de la quantité totale de gaz produit avec la perte de masse à P_{\max} dans le cas du DCP (Figure 91).

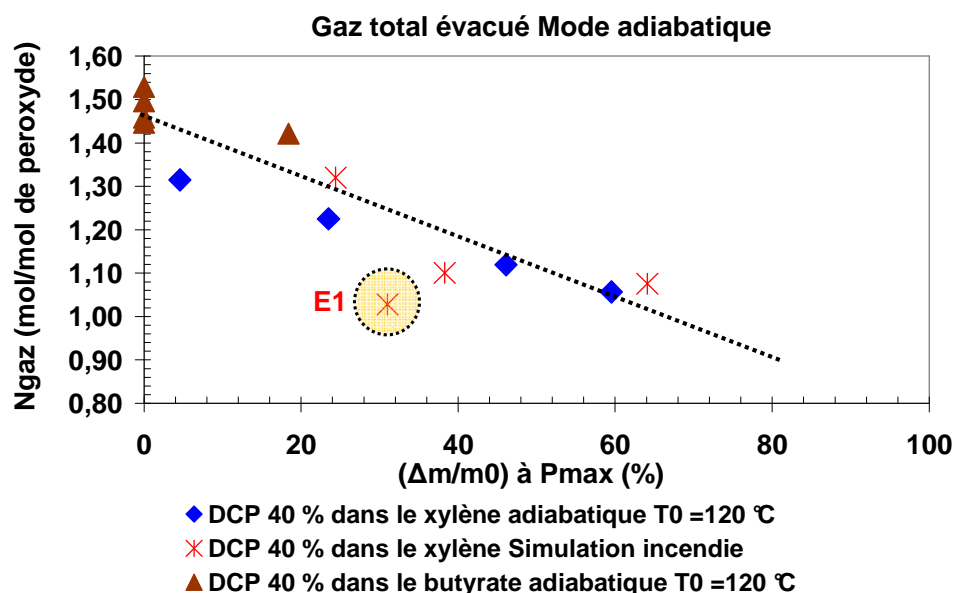


Figure 91 : Essai maquette sur D.P 40 % en masse – Evolution de la production totale de gaz en fonction de la perte de masse au turnaround.

Sur la Figure 91, nous observons une même allure générale pour tous les essais avec DCP dans le xylène (sauf l'essai E1 qui se distingue toujours). Ceci signifie d'abord que la production de gaz est la même entre les deux scénarios (le mode de décomposition n'a pas changé) et dans les deux solvants. La bonne corrélation entre la fraction de masse évacuée à P_{\max} et la quantité de gaz produite par la réaction nous confirme que cette masse évacuée est constituée de mélange réactionnel (et non pas de xylène seulement dans le cas de DCP dans ce solvant) et que la composition du liquide évacué est de même composition que le contenu du réacteur.

Au turnaround, la solution tBPEH 25 % dans le xylène présente une perte de masse inférieure à celle de la solution DCP 40 % dans le xylène. Cette perte de masse n'évolue que très faiblement avec le rapport A/V (de 6 à 25 % de la masse initiale, au lieu de 24 à 60 % dans le cas de la solution de DCP dans le xylène ; voir Figure 88). Il en résulte que la production totale de gaz ne varie que très peu. Sur la Figure 92 nous représentons l'évolution de la production totale de gaz en fonction de la perte de masse (liquide) à Pmax pour la solution tBPEH 25 % dans le xylène en simulation incendie.

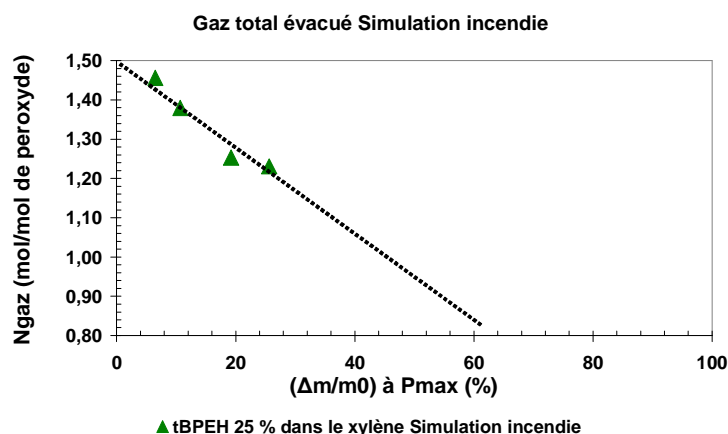


Figure 92 : Essai maquette sur tBPEH 25 % dans le xylène – Evolution de la production totale de gaz en fonction de la perte de masse au turnaround.

Dans ce cas aussi, il y a une bonne corrélation entre la perte de masse et la production totale de gaz. Nous avons établi que, lors de ces essais maquette, une sortie de liquide avait lieu entre les deux pics de pression (et même au turnaround) et qu'il était peu probable que ce soit de la vapeur condensée. La Figure 92 permet de confirmer cette idée. De même que précédemment, la composition du liquide évacué doit être la même que le contenu du réacteur.

Conclusion sur le déroulement du blowdown des systèmes hybrides non tempérés.

La bonne reproductibilité de la température d'ouverture de l'évent (à une exception près) a permis une bonne comparaison des différents essais et de mieux comprendre le déroulement du blowdown d'un système non tempéré. Ainsi, au niveau des aspects thermiques du déroulement du blowdown de systèmes non tempérés, l'étude expérimentale nous a permis de démontrer que :

- L'ensemble des systèmes testés peut avoir un comportement globalement non tempérés au sens où il existe toujours une taille d'évent pour laquelle l'évolution de la température est (presque) totalement insensible au fonctionnement d'un événement de sécurité. Pour un système proche du pur gassy, ce comportement se conserve quelle que soit la taille de l'évent.
- Pour des systèmes plus sensibles à la vaporisation, plus la taille de l'évent est élevée, plus l'effet de la vaporisation est notable sur l'évolution de la température. Cette influence peut

aller jusqu'à un comportement qui se rapproche plus du comportement d'un système tempéré.

- La détente qui suit le second pic de pression (lorsqu'il a lieu) s'accompagne d'un refroidissement correspondant à l'ébullition du solvant, des produits de décomposition ou des deux.

L'étude des mesures aval nous a également permis d'analyser la nature de l'écoulement au moment du turnaround. Nous avons ainsi retrouvé les trois types d'écoulement définis par Véhot (2006) avec une des solutions étudiées : le DCP 40 % dans le xylène, la solution la plus sensible à la vaporisation. La solution de DCP dans le butyrate ne donne lieu qu'à deux types d'écoulements et celle de tBPEH dans le xylène qu'à un seul type (diphasique tout au long du blowdown). Les modèles de level-swell considérant un régime churn-turbulent dans le réacteur ont permis de nuancer quelques unes de ces observations expérimentales.

L'analyse de la quantité de gaz produit par la réaction a montré une bonne corrélation avec la perte de masse à P_{\max} , confirmant que cette dernière n'est pas constituée que de vapeur (lorsqu'il y en a), mais vraiment de solution réactionnelle : une partie du peroxyde introduit n'a pas réagi dans les essais correspondants.

V Calcul des événements selon la méthodologie DIERS : confrontation avec les résultats de la maquette en similitude 0,1 L.

Si nous considérons qu'elle est toujours en similitude, la maquette que nous développons peut être considérée comme un réacteur muni d'un système d'évent et subissant un blowdown. Dans cette approche, elle peut servir à évaluer les méthodes "classiques" de dimensionnement des événements.

Le caractère surdimensionnant de la méthode DIERS (et de bon nombre de méthodes dérivées du DIERS) appliquée aux systèmes non tempérés a souvent été évoqué dans la littérature. En utilisant la maquette pour la première fois, L. Véchet a confirmé ce caractère sur une solution réactionnelle de HPOC à 30 % dans le butyrate pour un scénario d'incendie. Le but de l'étude que nous allons développer dans cette partie est, dans un premier temps, de mesurer le caractère surdimensionnant de la méthode DIERS avec les mélanges et les scénarios que nous avons testés. Dans un second temps, nous tenterons d'évaluer les différentes contributions au facteur de surdimensionnement éventuel afin d'explicitier son origine. Une attention particulière sera portée à l'influence de la vapeur. Nous allons commencer par travailler avec les essais VSP en cellule ouverte sur l'enceinte de confinement. Dans un premier temps, nous allons utiliser les essais en cellule ouverte avec une pression initiale égale à 26 bara (P_{MAP} du réacteur ONU 10 L de l'INERIS). Puis nous discuterons de l'opportunité d'utiliser des essais avec des pressions initiales plus faibles et des essais en cellule fermée.

V.A Mesure du caractère surdimensionnant.

V.A.1 Rappel sur le calcul d'aires d'événements selon la méthode DIERS.

Le critère de dimensionnement utilisé par la méthode DIERS est que le turnaround ($dP = 0$) doit avoir lieu à une pression acceptable ($P \leq P_{map}$). Pour les systèmes purement gazogènes, il a été démontré que cela correspond à une égalité de débit volumique entre le gaz produit par la réaction et le gaz évacué à travers l'évent. A notre connaissance, cela n'a pas été établi explicitement pour les systèmes hybrides non tempérés. Nous allons tenter de le faire.

L'équation d'état des gaz parfaits est toujours vérifiée dans la phase gaz, qu'elle soit constituée de gaz incondensable uniquement, de vapeur uniquement ou d'un mélange des deux (cas des systèmes hybrides). D'où :

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV_g}{V_g} = \frac{dn_g}{n_g} + \frac{dT}{T} \quad \text{Equation 65}$$

dn_g est la différence entre le quantité de (gaz +vapeur) produite par la réaction et celle évacuée à travers l'évent. Nous pouvons considérer $dT/T \ll dn_g/n_g$. La condition de turnaround peut donc se réduire à :

$$\frac{dn_g(\text{généré})}{n_g} = \frac{dn_g(\text{évacué})}{n_g} + \frac{dV_g}{V_g} \quad \text{Equation 66}$$

En multipliant de part et d'autre par le rapport $(M_{wg} * v_g) / (M_{wg} * v_g)$, nous arrivons à l'égalité :

$$\frac{dV_g(\text{généré})}{V_g} = \frac{dV_g(\text{évacué})}{V_g} + \frac{dV_g}{V_g} \quad \text{Equation 67}$$

dV_g est l'augmentation du volume occupé par le gaz/vapeur dans le réacteur. C'est donc aussi le volume de liquide évacué à l'évent. Finalement, nous avons :

$$dV_g(\text{généré}) = dV_{g+l}(\text{évacué}) \quad \text{Equation 68}$$

La condition de turnaround pour les systèmes hybrides est donc aussi une condition d'égalité de débit volumique qui peut s'écrire :

$$(GA v_i)_{\text{réel } P_{\max}} = \left(v_g m \dot{m}_g \right)_{\text{réel } P_{\max}} \quad \text{Equation 69}$$

L'aire DIERS est obtenue en cherchant à majorer les facteurs du membre de droite et à minorer ceux du membre de gauche :

$$G_{\text{HEM hom}} A_{\text{DIERS gassy}} v_{i \text{ hom}} = v_{g \text{ max}} m_0 \dot{m}_{g \text{ max calo}} \quad \text{Equation 70}$$

La méthodologie "classique" DIERS pour les systèmes non tempérés demande de réaliser un calcul en considérant les systèmes réactionnels comme de purs gazogènes (même les hybrides). Généralement, pour rester conservatif, DIERS recommande également de considérer un régime de level-swell homogène et un écoulement homogène à l'équilibre à travers l'évent (Equation 70). L'aire d'évent qui découle de ces considérations, en prenant comme données calorimétriques un essai en cellule ouverte, est donnée par la formule :

$$A_{OC} = A_{DIERS,2\phi} = \frac{m_0^2}{m_t} * \frac{(T)\dot{m}_{g,max}}{T_e} * \frac{V_e}{V} * \frac{1}{P_{max}} * \frac{1}{G_{HEM,hom}} * \left(\frac{dP_e}{dt} \right)_{max} \quad \text{Equation 71}$$

Toujours en considérant l'hypothèse d'écoulement homogène et en utilisant comme données calorimétriques un essai en cellule fermée, l'aire d'évent pour un système gassy est donnée par :

$$A_{CC} = A_{DIERS,2\phi} = \frac{m_0^2}{m_t} * \frac{V_{test}}{V} * \frac{1}{P_{max}} * \frac{1}{G_{HEM,hom}} * \left(\frac{dP}{dt} \right)_{max} \quad \text{Equation 72}$$

Nous calculons le flux diphasique à l'évent (G) selon la méthode de Tangren et al. présentée dans la partie bibliographique. Pour l'écoulement purement gaz, G est déterminé à partir des équations classiques d'écoulement de fluides compressibles.

Mais si nous considérons un écoulement purement gaz à l'évent (réel ou supposé), les expressions des aires d'évent sont obtenues en introduisant les équations d'écoulement de gaz. Ainsi, l'aire d'évent obtenue à partir d'essais en cellule ouverte et en considérant un écoulement purement gaz au turnaround est :

$$A_{OC} = A_{DIERS,1\phi} = \frac{1}{G^* \cdot P_{max}} * \frac{m_0}{m_t} * \frac{\sqrt{(T)\dot{m}_{g,max} \cdot M_{wg}/R}}{T_e} * V_e * \left(\frac{dP}{dt} \right)_{max} \quad \text{Equation 73}$$

Toujours en considérant un écoulement purement gaz au turnaround et en prenant des données calorimétriques issues d'un essai en cellule fermée, l'équation de l'aire de l'évent est donnée par :

$$A_{CC} = A_{DIERS,1\phi} = \frac{1}{G^* \cdot P_{max}} * \frac{m_0}{m_t} * \sqrt{M_{wg}/(R \cdot (T)\dot{m}_{g,max})} * V_t * \left(\frac{dP}{dt} \right)_{max} \quad \text{Equation 74}$$

$$\text{Avec : } G^* = G / \sqrt{P_{max} \cdot \rho_{gaz}}$$

Selon la méthode de Tangren et al., G^* vaut environ 0,61 pour un gaz diatomique. Mais de façon générale, G^* est donné par :

$$G^* = \frac{G}{\sqrt{P_{max} \cdot \rho_{gaz}}} = \sqrt{\gamma \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} \quad \text{Equation 75}$$

Nous définissons le facteur de surdimensionnement F par $F = A_{\text{calculé}} / A_{\text{maquette}}$ avec ses variantes $F_{2\phi} = A_{\text{DIERS},2\phi} / A_{\text{maquette}}$ obtenue en faisant le calcul en écoulement diphasique homogène et $F_{\text{gaz}} = F_{1\phi} = A_{\text{DIERS},1\phi} / A_{\text{maquette}}$ pour un calcul en écoulement purement gazeux.

Dans l'usage des essais en cellule ouverte sous pression, la démarche logique aurait été de faire les essais maquette qui nous donnent les P_{max} que nous identifions à des P_{MAP} du réacteur puis de vérifier par des essais en cellule ouverte à ces P_{MAP} si les calculs DIERS conduisent à la bonne taille d'évent. Or nous n'avons pas fait autant d'essais cellule ouverte que d'essais maquette. Cela ne pose pas de problème pour les systèmes qui sont peu sensibles à la vapeur mais en posera dans le cas contraire. Nous proposerons une discussion sur ce point.

V.A.2 Application des calculs DIERS à un système (presque) pur gazogène et à partir d'essai en VSP cellule ouverte.

D'après notre classification, le système qui se rapproche le plus d'un pur gazogène est le DCP dans le butyrate. Les essais maquette, du point de vue thermique, ont confirmé ce comportement (IV.B). Ils ont par ailleurs la particularité de donner lieu à un écoulement monophasique gaz au turnaround (à quelques exceptions près). Pour les calculs en écoulement gaz, nous avons considéré qu'il s'agit de méthane ($M_{\text{wg}} = 16 \text{ g/mol}$). Sur la Figure 93, nous présentons les calculs réalisés et les résultats de la maquette pour le système DCP 40 % dans le butyrate.

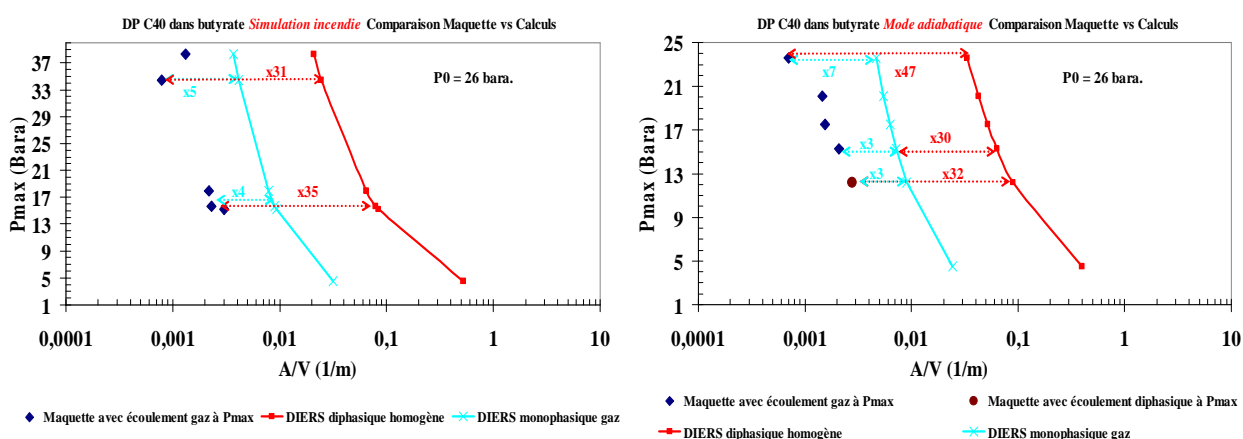


Figure 93 : DCP 40 % dans le butyrate - Comparaison DIERS avec un essai en cellule ouverte sous 26 bara vs Maquette.

Dans le cas des essais ayant donné lieu à un écoulement purement gaz à P_{max} , la Figure 93 montre qu'il existe un facteur de surdimensionnement F_{gaz} de l'ordre de 3 à 7 entre les résultats de la maquette et les calculs DIERS en monophasique gaz. Ce facteur est dans la marge généralement admise ($F \leq 10$).

Pour les essais ayant donné un écoulement (supposé) diphasique au second pic, le facteur $F_{2\phi}$ vaut 32 pour un système purement gazogène. Ce facteur est au-dessus de la marge admise. Nous devons également constater que même quand la réalité nous indique un écoulement diphasique, le calcul en monophasique demeure surdimensionnant ($F_{gaz} = 3$) comme pour un essai ayant donné un écoulement gaz. Cela ne pourrait être vrai que si l'écoulement diphasique se faisait à même débit volumique que l'écoulement gaz, alors que le modèle HEM prévoit un rapport 10 à 11. C'est donc très peu probable. Il est donc vraisemblable que **l'écoulement est diphasique avant et après le turnaround, mais que la pression élevée au turnaround proprement dit conduit à un écoulement purement gaz à cet instant.**

Si nous ne disposions pas de la maquette, nous serions obligés de considérer le scénario majorant : réacteur homogène et écoulement diphasique homogène à l'équilibre à travers l'évent. Dans ce cas, $F_{2\phi}$ vaut 30 à 50. Ne pas savoir quelle est la nature de l'écoulement au turnaround alors qu'il s'agit d'un écoulement gazeux conduit à un facteur de surdimensionnement élevé. Le facteur supplémentaire est l'ordre de 6 à 10 selon la pression maximale atteinte.

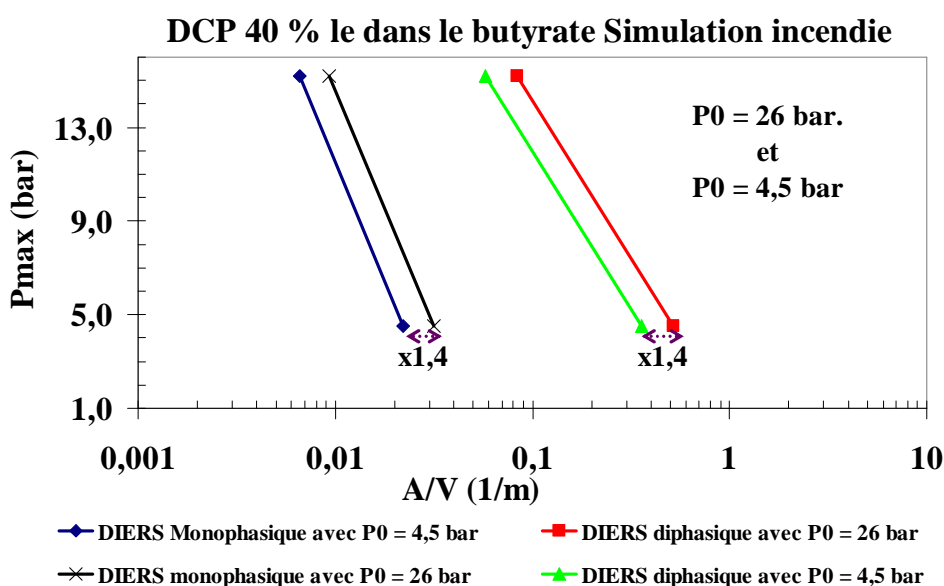


Figure 94 : DCP Dans le butyrate - Comparaison des calculs DIERS avec des essais en cellule ouverte sous 4,5 et 26 bar.

La Figure 94 représente une comparaison des calculs DIERS avec des essais en cellule ouverte sous 4,5 et 26 bar. L'écart entre les deux calculs est très faible, ainsi que le laissait présager l'étude des essais en cellule ouverte pour cette solution (I.B.1). Cela signifie que les facteurs de surdimensionnements n'auraient pas été différents si nous avions utilisé des essais en cellule ouverte réalisés à chaque P_{max} .

Conclusion sur l'application des calculs DIERS sur un système (presque) pur gazogène.

Pour un système (presque) pur gassy qui donne lieu à un écoulement gaz au turnaround, les calculs DIERS tenant compte de cette réalité donnent des aires d'événements très acceptables (surdimensionnement de 3 à 7) lorsqu'on se base sur des essais en cellule ouverte sous P_{map} . Ce constat valide l'Equation 70 et de façon indirecte l'usage de la maquette. Nous venons donc ici de valider la méthode DIERS pour les systèmes (presque) purement gassy dont on connaît le régime hydrodynamique à l'événement en la confrontant à notre maquette. Il nous semble que la probabilité que deux méthodes erronées et indépendantes l'une de l'autre (DIERS et la maquette) donnent des valeurs voisines est suffisamment faible pour considérer que le voisinage observé conforte les deux méthodes. Elles sont effectivement indépendantes du point de vue thermo-hydraulique (expérience vs hypothèses). Mais elles peuvent se rapprocher sous l'angle de la cinétique chimique.

Si l'on fait le même calcul avec un réacteur homogène et une évacuation diphasique homogène pour les mêmes situations (en général par précaution parce qu'on ne sait pas prédire ce que sera la nature réelle de l'écoulement), alors on introduit un facteur supplémentaire compris entre 6 et 10 et la facteur de surdimensionnement global atteint 30 à 50 ! Cela démontre l'importance qu'il y a à savoir prévoir la nature de l'écoulement au turnaround. Nous avons vu que les modèles de level-swell sont une piste (IV.C). Mais nous savons aussi combien le comportement d'un milieu réactif sous cet aspect est sensible à des faibles intrusions (impuretés, tensioactifs....).

V.A.3 Application des calculs DIERS à des systèmes hybrides non tempérés et à partir d'essais VSP en cellule ouverte.

D'après notre classification et compte tenu des aspects thermiques du déroulement du blowdown, les systèmes chimiques DCP 40 % et tBPEH 25 % dans le xylène sont des hybrides non tempérés assez éloignés d'un pur gassy. Nous avons pu établir (partie expérimentale) que la phase gaz issue de la décomposition du tBPEH produisait majoritairement du dioxyde de carbone (CO_2). La masse molaire de la phase gaz pour ce peroxyde sera donc prise égale à celle du CO_2 ($M_{wg} = 44 \text{ g/mol}$).

Sur la Figure 95, nous présentons les calculs effectués à partir d'essais VSP en cellule ouverte à 26 bar et les résultats de la maquette pour le système DCP 40 % dans le xylène. Les valeurs numériques des aires d'événements sont regroupées dans un tableau en annexe de ce document.

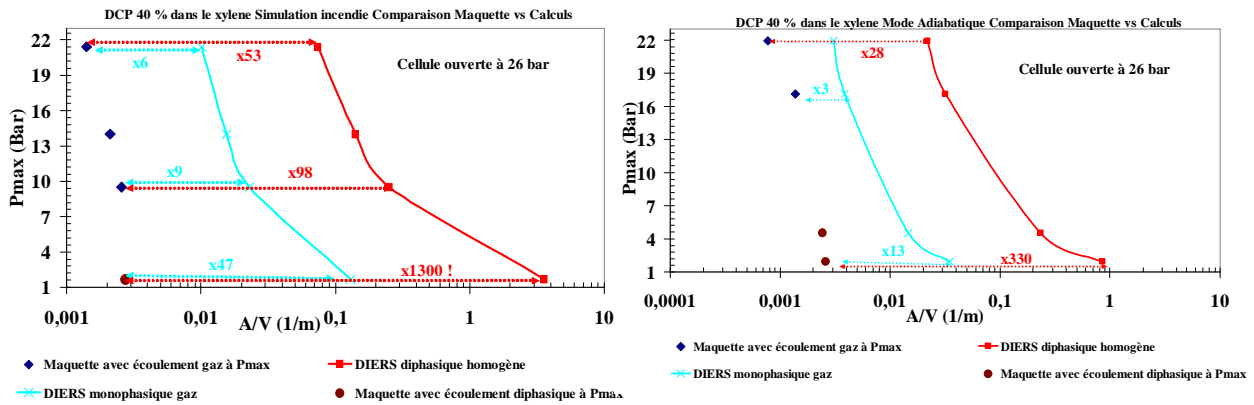


Figure 95 : DCP 40 % dans le xylène - Comparaison maquette vs Calculs DIERS avec un test en cellule ouverte sous 26 bar.

La solution DCP 40 % dans le xylène est la plus sensible à la vaporisation. Sur cette solution, nous avons établi qu'il y avait une sortie de liquide avant P_{\max} pour les essais aux faibles pressions maximales. Et l'observation de l'évolution de la masse évacuée laissait penser que la sortie de liquide pouvait être freinée autour de P_{\max} et donner tout de même lieu à un écoulement monophasique gaz (voir IV.C.2). De plus, pour ces essais ayant donné lieu à une sortie de liquide, le liquide mesuré durant l'emballlement est au moins en partie composé de la vapeur condensée dont l'écoulement à travers l'évent peut être proche à celui d'un gaz (si celle-ci ne se condense que dans la colonne de verre aval). Pour ces raisons, nous avons réalisé les deux calculs (en écoulements monophasique gaz et diphasique homogène).

Dans le cas de la solution DCP dans le xylène et pour des essais ayant donné lieu à un écoulement monophasique gaz au turnaround, F_{gaz} est compris entre 3 et 9. F_{gaz} est encore une fois compris dans la fourchette généralement admise. Ce résultat tend à démontrer que même pour les systèmes sensibles à la vaporisation, lorsque la réalité de l'écoulement est monophasique gaz, le calcul DIERS donne des aires d'évent raisonnables.

Mais aux basses pressions qui donnent lieu à un écoulement diphasique, $F_{2\phi}$ vaut de 100 à 1300 ! C'est un facteur énorme qui conduirait à des tailles d'évent de sécurité complètement irréalistes ($3 \text{ m}^2/\text{m}^3$!). Ici encore, nous voyons que même dans le cas d'une réalité diphasique, le calcul monophasique gaz demeure surdimensionnant (il se peut que la réalité soit aussi monophasique gaz/vapeur pour ces essais). Notons cependant que ces points problématiques correspondent à $P_{\max} \leq 4,5$ bar. Il est donc plus logique de refaire le calcul DIERS en s'appuyant sur l'essai cellule ouverte à 4,5 bar. Nous l'avons refait et le résultat est illustré Figure 96.

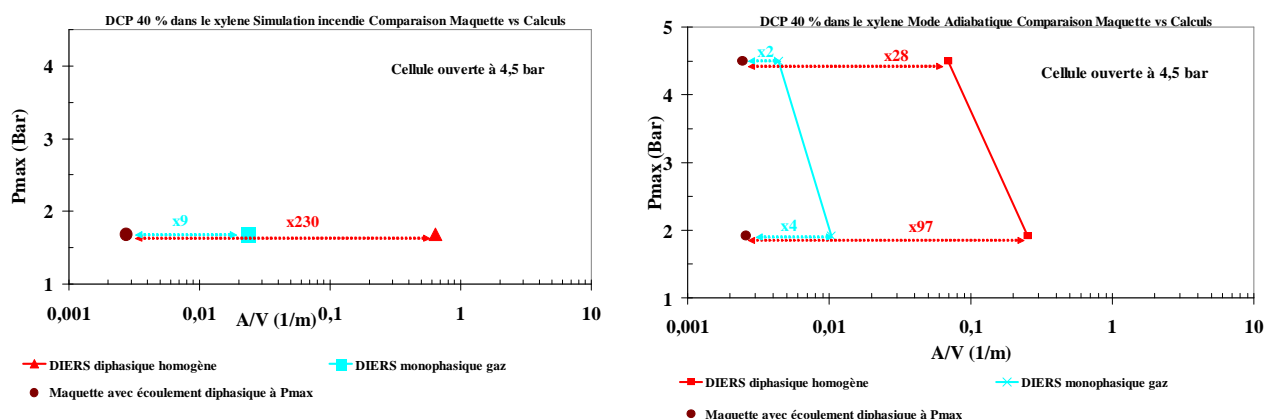


Figure 96 : DCP 40 % dans le xylène - Comparaison maquette vs Calculs DIERS avec un test en cellule ouverte à 4,5 bar.

Du fait qu'il s'agit d'un système sensible à la vaporisation, la vitesse maximale de montée en température obtenue dans ces conditions est 3,3 à 5,4 fois plus faible dans l'essai en cellule fermée à 4,5 bar qu'à 26 bar (I.B). Le surdimensionnement est donc divisé par ce facteur et revient à une plage (30-230) qui est encore très élevée. Des facteurs 97 et 230 sont obtenus pour des essais qui ont conduit à $P_{max} = 1,7$ et $1,9$ bar. Mais ces essais sont passés par la pression d'ouverture (4,5 bar), il n'est donc pas légitime de dimensionner des événements avec des essais en cellule ouverte avec $P_0 \leq 4,5$ bar.

En résumé, pour le DCP dans le xylène, les facteurs de surdimensionnement sont de l'ordre de :

- 4 à 10 lorsque la pression maximale est suffisamment élevée pour que l'écoulement soit gazeux au turnaround et si on fait le calcul en le sachant, de 30 à 100 si on fait un calcul en supposant un écoulement diphasique parce qu'on ne le sait pas.
- 30 au minimum et jusqu'à 1300 lorsque la pression maximale est telle que l'écoulement est diphasique au turnaround (correspond aux faibles pressions maximales). Le calcul en supposant un écoulement monophasique gaz demeure majorant d'un facteur 2 (compensation entre les effets majorants et minorants ?).

En maquette, la solution DCP dans le xylène confirme le fait que son comportement est proche de celui de HPOC 30 % dans le butyrate que L. Véchet avait testé en simulation incendie. En effet, il avait démontré que cette solution donnait des valeurs de $F_{2\phi}$ allant de 250 à 750 voire 1000.

Sur la Figure 97, nous présentons les calculs effectués avec les résultats de la maquette pour le système tBPEH 25 % dans le xylène. Les valeurs numériques des aires d'événements sont regroupées dans un tableau en annexe de ce document.

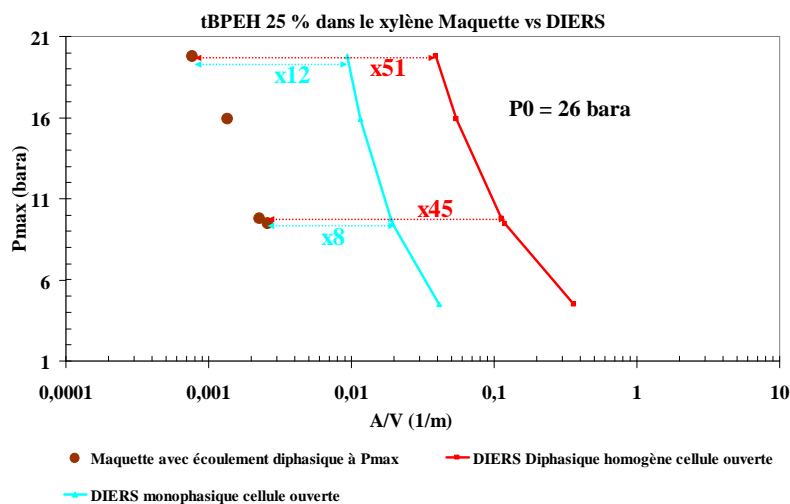


Figure 97 : tBPEH 25 % dans le xylène - Comparaison maquette vs Calculs DIERS avec un test en cellule ouverte sous 26 bar.

La solution tBPEH 25 % dans le xylène a un degré de sensibilité à la vaporisation intermédiaire entre DCP dans le butyrate et DCP dans le xylène. Nous avons également établi que lors des essais maquette sur cette solution, il y a des chances que l'écoulement soit toujours diphasique à P_{\max} . La Figure 97 montre que DIERS conduit également à un facteur de surdimensionnement pour cette solution. Dans ce cas, il ne varie presque pas avec l'aire de l'évent et reste dans l'intervalle $45 \leq F_{2\phi} \leq 50$. Bien que cette solution soit hybride, le facteur $F_{2\phi}$ est proche de celui observé avec le système le plus proche du pur gassy. Nous avons déjà établi que dans le cas de cette solution et sur la plage des rapports A/V utilisés, la cinétique de décomposition n'était que très faiblement sensible à la vaporisation. Cela se confirme ici sur le facteur de surdimensionnement observé.

Un résultat remarquable est de constater que le fait de réaliser un calcul en considérant un écoulement gazeux alors que la réalité est diphasique donne quand même une aire d'évent surdimensionnée lorsqu'on utilise des données calorimétriques issues d'un essai en cellule ouverte sous haute pression (ici 26 bar). Nous avons vu que cet essai majore fortement la vitesse de production de gaz, surtout pour les systèmes fortement sensibles à la vaporisation, ce qui est le cas de tBPEH dans le xylène. Ce résultat nous amène à avoir des doutes sur la réalité de l'écoulement diphasique observé en maquette (et confirmé par le modèle de level-swell au moins pour une partie).

Conclusion sur l'application des calculs DIERS sur les systèmes hybrides non tempérés.

De façon générale, dans le cas des systèmes chimiques non tempérés mais très sensibles à la vaporisation, lorsque la réalité d'un essai maquette indique un écoulement purement gazeux et qu'on applique un calcul DIERS tenant compte de cette donnée, le facteur de surdimensionnement observé est raisonnable. Les essais maquette correspondant à cette réalité sont ceux pour lesquels la pression maximale atteinte est élevée et pour lesquels l'effet de la vaporisation sur la cinétique est réduit.

Mais lorsque la réalité de l'écoulement est diphasique et qu'on applique des calculs en considérant un écoulement "diphasique homogène", le facteur de surdimensionnement peut être très grand si les données calorimétriques sont issues d'un essai en cellule ouverte sous haute pression (26 bars par exemples). Le surdimensionnement peut être réduit de façon considérable en utilisant essai en cellule ouverte avec une pression initiale correspondant à P_{max} de l'essai maquette (sans jamais descendre en dessous de la pression d'ouverture). Mais le surdimensionnement demeure énorme. Ces essais maquette correspondent à des faibles pressions maximales. Les effets thermiques dus à la vaporisation commencent à s'ajouter aux hypothèses sur la nature de l'écoulement pour donner un surdimensionnement très grand. Il se peut aussi que la vapeur de solvant (le xylène), non condensée, contribue aussi au "flux de gaz" et que cela fausse le calcul réalisé (sans que cela soit inhérent à la méthodologie DIERS elle-même).

V.A.4 Application des calculs DIERS à partir d'essai VSP en cellule fermée.

Nous avons vu (II) qu'un essai calorimétrique en cellule fermée conduit à une estimation de la vitesse de production de gaz plus faible que son homologue en cellule ouverte. Nous proposons dans ce qui suit de voir quelle en est l'incidence sur le dimensionnement des événements.

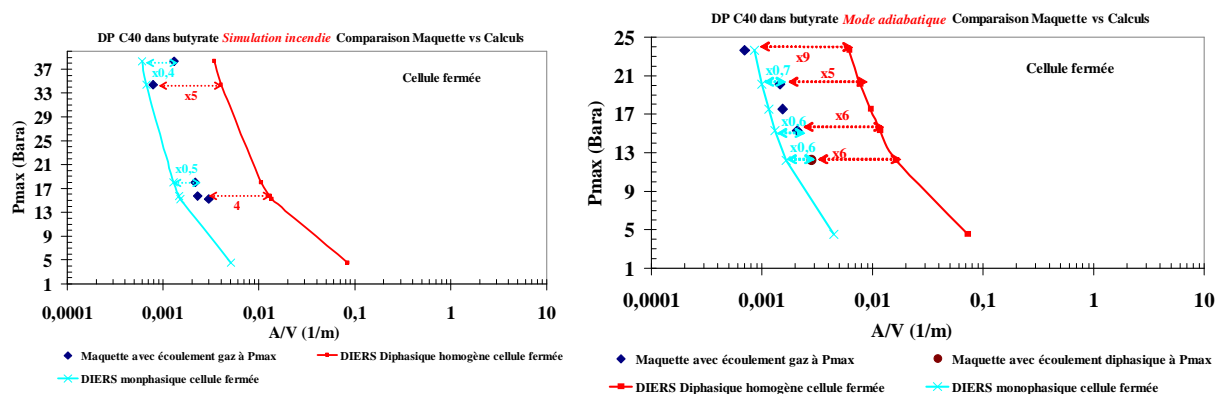


Figure 98 : DCP 40 % dans le butyrate – Comparaison maquette vs Calculs DIERS avec un test en cellule fermée.

La Figure 98 compare les résultats obtenus en maquette et les calculs DIERS réalisés à partir d'essais calorimétriques en cellule fermée pour la solution de DCP dans le butyrate (la plus proche du pur gassy). Il en sort que lorsque l'écoulement est gazeux et qu'on en tient compte pour le calcul DIERS, l'aire d'évent calculée est jusqu'à 2,5 fois plus petite que l'aire réellement utilisée ! Ceci signifie qu'un essai calorimétrique en cellule fermée minore la vitesse de production de gaz par rapport à ce qui se passe pendant un blowdown. Il le minore suffisamment pour l'emporter sur les facteurs majorants présents par ailleurs. D'un autre côté, un facteur 2,5 dans un sens comme dans l'autre est particulièrement proche de la réalité, compte tenu des différentes hypothèses prises pour le dimensionnement.

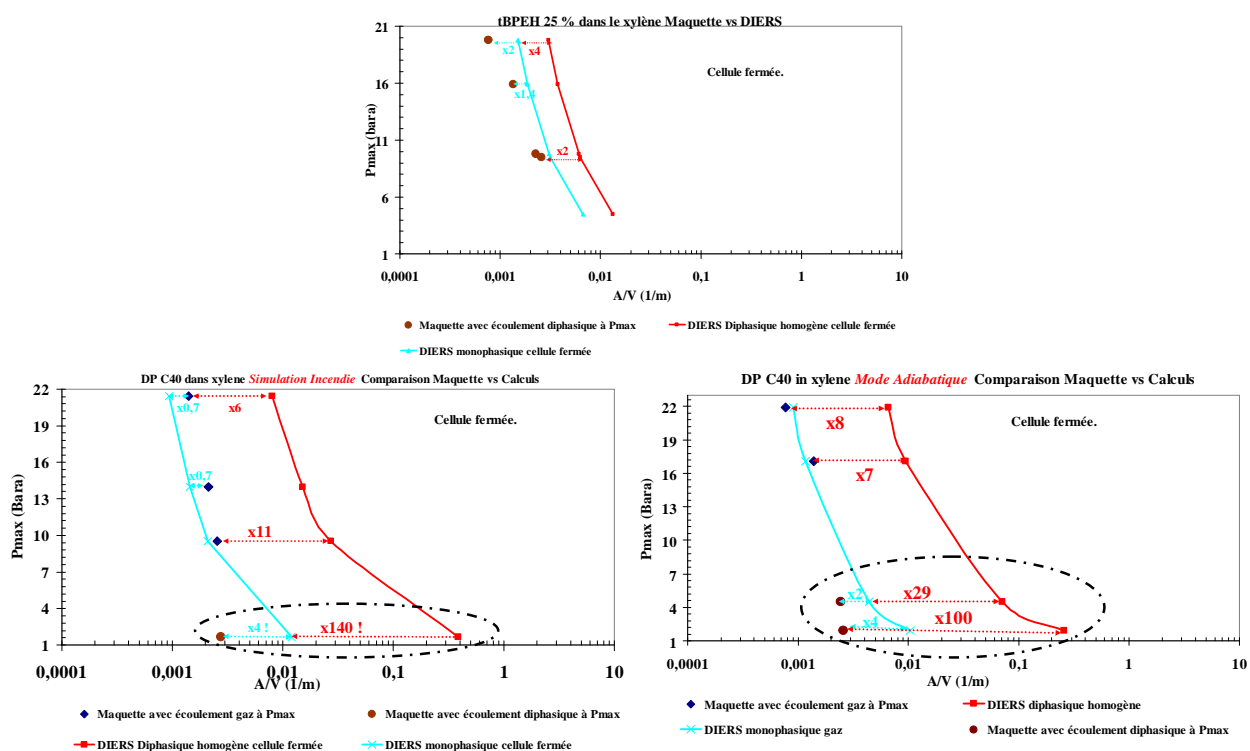


Figure 99 : Comparaison maquette vs Calculs DIERS avec un test en cellule fermée.

La Figure 99 compare des résultats obtenus en maquette et les calculs DIERS réalisés à partir d'essais calorimétriques en cellule fermée dans le cas des systèmes fortement sensibles à la vaporisation (tBPEH et DCP dans le xylène). Elle montre que lorsqu'on utilise des essais en cellule fermée comme test calorimétrique pour le dimensionnement des événements, et qu'on considère un écoulement équivalent à la réalité observée, les calculs DIERS donnent des résultats particulièrement proches des données maquette (les aires calculées sont au plus 1,4 fois inférieures aux aires expérimentales). Mais les méthodes utilisent des approximations qui font qu'il est peu probable d'avoir un facteur de surdimensionnement strictement égal à 1 (lorsqu'il n'y a pas de surdimensionnement). A basse pression, $F_{2\phi}$ redevient très grand à cause des effets de vaporisation qui apparaissent (voir encadrés dans la Figure 99) qui diminue la violence de l'essai maquette par rapport à un essai en cellule fermée.

Conclusion sur l'usage des essais en cellule fermée pour le dimensionnement des événements applicables aux systèmes non tempérés.

Si l'usage de l'essai en cellule fermée peut être dangereux du point de vue de la sécurité (pas toujours conservatif), il pourrait être intéressant du point de vue purement académique. En effet les essais en cellule fermée donnent les aires d'événements les plus proches de la réalité en maquette. Ce qui pourrait signifier que la réalité de ce qui se passe dans le réacteur est proche de ce qui se passe en cellule fermée. Cela pourrait être aussi deux erreurs qui se compensent.

V.A.5 Synthèse de l'application des calculs DIERS sur les systèmes testés.

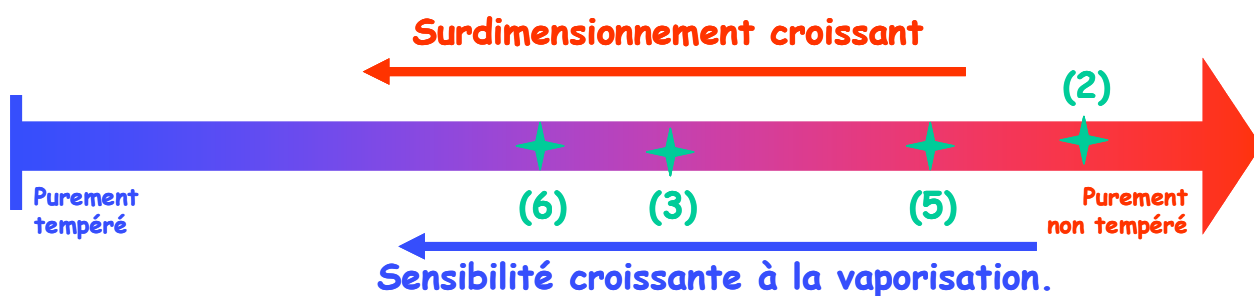
Appliquée à un système proche du pure gassy et avec un écoulement purement gaz au turnaround, les calculs DIERS (s'appuyant sur des essais VSP en cellule ouverte à haute pression initiale) donnent un facteur de surdimensionnement toujours inférieur à 10. Ce facteur est dans la marge généralement admise, et tend à contredire les affirmations de la littérature qui annoncent un facteur de surdimensionnement très élevé. La comparaison avec les calculs considérant un écoulement diphasique homogène à l'équilibre conduit à un facteur de surdimensionnement élevé (30 à 50) et ce même lorsque la maquette semble indiquer un écoulement diphasique. Ce résultat montre que même si l'écoulement observé est diphasique, il y a peu de chances qu'il soit "*homogène à l'équilibre*" comme le suggère la méthode DIERS. D'où l'importance de l'information sur la nature de l'écoulement. Car s'il est possible de prédire un écoulement monophasique gaz par des calculs de level-swell, il sera alors possible de prévoir des tailles d'événement raisonnables (un rapport 10 entre

les aires d'évent correspond à un rapport $\sqrt{10}$ entre les diamètres, soit environ 3,2 du côté de la sécurité !).

Remarque : l'utilisation de la maquette pour connaître le régime hydrodynamique à l'évent nous paraît justifiée pour déterminer qu'à grande échelle, l'écoulement sera diphasique. Il est plus difficile de prévoir qu'un écoulement monophasique gaz à petite échelle le demeurera à grande échelle.

La comparaison entre les essais maquette et les calculs DIERS pour les systèmes hybrides non tempérés montre d'abord que lorsque la réalité de l'écoulement est monophasique gaz à P_{max} , le facteur de surdimensionnement est équivalent à celui calculé sur les systèmes proches du pure gassy. Ces résultats tendent à conforter la recommandation de Leung qui demande de dimensionner les événements comme si ces systèmes étaient des purs gassy, à condition que l'influence de la vapeur soit négligeable. En effet, les essais ayant donné lieu à un écoulement monophasique gaz sont ceux qui ont donné les plus fortes pressions maximales et les plus faibles sensibilités à la vaporisation. Mais lorsque la pression maximale diminue et qu'un écoulement diphasique devient de plus en plus net à P_{max} , les calculs DIERS deviennent de plus en plus grands. Cette conclusion rejoint celle de L. Véchat dans le cas de HPOC dans le butyrate. L'origine du facteur de surdimensionnement constaté dans ce cas devrait être une combinaison des différentes hypothèses DIERS que ce soit au niveau hydrodynamique que sur les aspects thermiques du déroulement du blowdown.

Il y a donc un lien entre l'influence de la vaporisation et le facteur de surdimensionnement car au final, c'est la solution qui est la plus sensible à la vaporisation qui donne le plus grand facteur de surdimensionnement, ainsi que résumé sur le diagramme de la Figure 100.



Légende :

(2) DCP 40 % dans le butyrate

(3) HPOC 30 % dans le butyrate

(5) tBPEH 25 % dans le xylène

(6) DCP 40 % dans le xylène.

Figure 100 : Diagramme d'évolution de la sensibilité à la vaporisation et du facteur de surdimensionnement.

Dans ce qui va suivre, nous proposons une discussion plus détaillée sur l'origine du facteur de surdimensionnement observé dans le cas des calculs DIERS.

Quant aux essais en cellule fermée souvent déconseillés, nos résultats montrent qu'ils peuvent donner des résultats proches de la réalité, mais ils peuvent effectivement donner lieu à des sous dimensionnements et être dangereux d'un point de vu sécurité.

Notons que les calculs DIERS pour l'écoulement purement gaz nécessitent la connaissance de la masse molaire du gaz. Dans notre cas, nous avons pu analyser les gaz et en déterminer la nature. Mais lorsque ceci n'est pas possible dans un laboratoire, le gaz utilisé est généralement le CO ou le CO₂ et dans ce cas, une erreur peut être introduite dans la méthode DIERS.

V.B Recherche de l'origine du facteur de surdimensionnement de la méthode DIERS grâce aux essais en maquette.

Appliquée aux systèmes non tempérés, la méthodologie DIERS conduit systématiquement à un surdimensionnement. Dans le cadre de notre étude, nous venons d'établir que le facteur de surdimensionnement n'est pas le même sur tous les systèmes réactionnels. La méthodologie DIERS fait un certain nombre d'hypothèses, et la maquette n'en nécessite (presque) aucune. Elle constitue donc un formidable outil pour essayer d'évaluer quelles sont les hypothèses qui conduisent au surdimensionnement et dans quelles proportions elles sont à l'origine des facteurs observés. C'est la réflexion que nous menons dans ce chapitre.

V.B.1 Principe des calculs.

Reprenons l'Equation 70 et l'Equation 69. Elles permettent de comparer l'aire d'évent obtenue par la méthode DIERS (A_{DIERS}) à l'aire d'évent réellement utilisée dans les essais maquette ($A_{réel}$).

$$\frac{A_{DIERS\ gassy}}{A_{réel}} = \frac{v_{g\ max}}{v_{g\ réel\ P_{max}}} \frac{m_0}{m_{réel\ P_{max}}} \frac{\dot{m}_{g\ max\ calo}}{\dot{m}_{g\ réel\ P_{max}}} \frac{G_{réel\ P_{max}} v_{i\ réel\ P_{max}}}{G_{HEM\ hom} v_{i\ hom}} \quad \text{Equation 76}$$

(1) (2) (3) (4)

Dans l'Equation 77, le facteur (3) peut également se réécrire :

$$\frac{\dot{m}_{g \max \text{ calo}}}{\dot{m}_{g \text{ réel } P_{\max}}} = \frac{\dot{m}_{g \max \text{ calo}}}{\dot{m}_{g \max \text{ réel}}} \frac{\dot{m}_{g \max \text{ réel}}}{\dot{m}_{g \text{ réel } P_{\max}}} \quad \text{Equation 77}$$

$$(3-a) \quad (3-b)$$

En considérant que l'instant auquel la pression atteint la pression maximale en maquette fournit les données "réel" et que l'essai en cellule ouverte fournit les données "DIERS", chacun des éléments de l'Equation 77 peut être estimé à partir des données expérimentales disponibles.

D'après DIERS, $v_{g \max \text{ calo}} = \frac{R(T) \dot{m}_{g \max}}{P_{\max} M_{wg}}$ on peut donc écrire le facteur (1) : $\frac{v_{g \max \text{ calo}}}{v_{g \text{ réel } P_{\max}}} \approx \frac{(T) \dot{m}_{g \max}}{T_{P \max \text{ réel}}}$

Nous évaluons le facteur (2), $\dot{m}_0 / \dot{m}_{\text{réel } P_{\max}}$, en mesurant la masse de liquide récupéré au niveau de la colonne de verre. En supposant une décomposition complète à P_{\max} , la perte de masse due à l'évacuation du gaz est de l'ordre de **6 % de la masse initiale dans le cas des solutions contenant du peroxyde de dicumyl. Pour les solutions contenant le tBPEH, la perte de masse due au gaz est au maximum égale à 11 %** ^[18] ce qui est relativement faible par rapport aux pertes de masses que nous avons pu avoir (jusqu'à 70 % de la masse initiale). L'erreur introduite en négligeant la masse de gaz est négligeable par rapport aux facteurs que nous recherchons.

Le facteur (3-a) $\dot{m}_{g \max \text{ réel}} / \dot{m}_{g \text{ réel } P_{\max}}$ mesure la différence des vitesses de production de gaz lors d'un essai en calorimétrie adiabatique et lors d'un essai en configuration maquette, différence due en particulier au fait que les températures peuvent ne pas y être les mêmes (effet possible de la vaporisation). Véchet propose d'évaluer la contribution de cet écart à partir des énergies

d'activation (Ea): $\frac{\dot{m}_{g \max \text{ calo}}}{\dot{m}_{g \max \text{ réel}}} \approx \frac{e^{\frac{-Ea}{RT_{\dot{m}_{\max, \text{calo}}}}}}{e^{\frac{-Ea}{RT_{\dot{m}_{\max, \text{réel}}}}}}$. Pour estimer ce facteur, nous avons évalué les Ea à

partir des essais calorimétriques et les valeurs trouvées semblent en accord avec les données de la littérature (voir Annexes).

Le facteur (3-b) $\dot{m}_{g \max \text{ réel}} / \dot{m}_{g \text{ réel } P_{\max}}$ mesure le ralentissement de la réaction dû à l'épuisement des réactifs (la vitesse maximale de la réaction ne correspond pas au deuxième pic). Véchet propose de l'évaluer à partir de la vitesse de montée en température :

$$\frac{\dot{m}_{g \max \text{ réel}}}{\dot{m}_{g \text{ réel } P_{\max}}} \approx \frac{(dT/dt)_{\max}}{(dT/dt)_{P_{\max}}}$$

[18] Valeurs obtenues à partir de la variation de masse des essais en cellule fermée.

Le facteur (4) $\frac{G_{réelP_{max}} V_{i\ réelP_{max}}}{G_{HEM, hom} V_{i, hom}}$ est le rapport entre le débit volumique réel traversant l'évent et le

débit calculé par l'hypothèse de réacteur homogène et d'écoulement homogène à l'équilibre. Lorsque l'évacuation observée est monophasique gaz, le flux réel peut être aisément approché par les équations d'écoulement critique de gaz $G.v_i = G.v_{gaz} = G^* \sqrt{(RT)/M_{wg}}$. Lors des étalonnages des lignes d'évent avec de l'azote, nous avons constaté des transitoires. A cela près, on peut considérer que le facteur (4) est voisin de l'unité en écoulement **gaz**. Si les transitoires avaient un effet, ils conduiraient à des facteurs (4) inférieurs à l'unité (débit réel inférieur au débit calculé, voir IV.C.1.b page 148). Lorsqu'on observe de la masse évacuée au turnaround, il est plus difficile de conclure car le liquide mesuré peut aussi être de la vapeur condensée. De plus, même s'il s'agit d'un écoulement réellement diphasique, il n'est pas dit qu'il soit "homogène" ni que le réacteur soit homogène. Il se peut que nous ayons des régimes de types "churn-turbulent". Dans tous les cas, c'est l'écoulement gaz qui majore ce facteur, nous allons donc plutôt considérer le rapport

$\frac{G_{gaz} v_{gaz}}{G_{HEM\ hom} v_{i\ hom}}$ en lieu et place du rapport $\frac{G_{réelP_{max}} V_{i\ réelP_{max}}}{G_{HEM, hom} V_{i\ hom}}$ qui est ainsi majoré si le flux réel n'est

pas monophasique gaz¹⁹. Soit $A_{DIERS-2\phi}$ l'aire de l'évent calculé selon le calcul DIERS diphasique homogène et $A_{DIERS-1\phi}$ l'aire calculée selon l'hypothèse monophasique gaz. Lorsque le l'écoulement observé est monophasique gaz, le facteur (4) est donc déterminé par le

rapport $\frac{G_{gaz} v_{gaz}}{G_{HEM\ hom} v_{i\ hom}} = \frac{A_{DIERS-2\phi}}{A_{DIERS-1\phi}}$. Et lorsque l'écoulement constaté est diphasique, nous allons poser

pour le facteur (4) l'inégalité $1 \leq \frac{G_{réel} v_{i\ réel}}{G_{HEM\ hom} v_{i\ hom}} \leq \frac{G_{gaz} v_{gaz}}{G_{HEM\ hom} v_{i\ hom}}$.

Nous avons également vu que l'évaluation calorimétrique de la vitesse maximale de production de gaz ($\dot{m}_{g, max}$) présentait une variation selon l'essai calorimétrique utilisé pour le dimensionnement (cellule ouverte ou celle fermée). Lors de ces essais, la température à laquelle la vitesse maximale de production de gaz est atteinte peut aussi varier. Au final, nous avons vu que selon la nature de l'essai calorimétrique de référence pris pour le dimensionnement des événements, les aires obtenues peuvent varier. C'est donc une incertitude dont il faut tenir compte dans cette analyse. L'incertitude liée à ces données peut être évaluée par un facteur (5). Prenons le cas d'un calcul d'évent réalisé avec l'hypothèse d'un écoulement diphasique homogène au niveau de l'évent. Le facteur (5) est une

[19] Notre ambition initiale était de pouvoir mesurer expérimentalement la quantité $G_{réelP_{max}} V_{i\ réelP_{max}}$ grâce aux essais en maquette. Mais la précision des mesures aval ne nous a pas permis de faire lorsqu'une évacuation de liquide est observée.

autre contribution à l'écart entre la vitesse de production de gaz entre l'essai calorimétrique et l'essai maquette (voir II.B). Nous avons conclu (voir II.C) que la réalité en maquette devrait être intermédiaire entre un essai en cellule ouverte à 26 bar et un essai en cellule fermée. Faire le rapport entre ces deux essais peut permettre d'avoir une majoration du facteur (5). D'après les formules de dimensionnement que nous avons utilisées (DIERS classique avec réacteur homogène et écoulement diphasique), leurs rapport est donné par :

$$(5) : \frac{A_{OC}}{A_{CC}} = \frac{m_{tCC}}{m_{tOC}} * \frac{(T_1)_{\dot{m}_{g,max}}}{T_e} * \frac{V_e}{V_{test}} \frac{\dot{P}_{e,max}}{\dot{P}_{max,CC}} \quad \text{Equation 78}$$

Mais si le calcul des événements est réalisé avec une hypothèse d'écoulement monophasique gaz au turnaround, les rapports entre les événements calculés ont une expression légèrement différente.

$$(5) : \frac{A_{OC}}{A_{CC}} = \frac{m_{tCC}}{m_{tOC}} * \frac{\sqrt{(T_1)_{\dot{m}_{g,max}} * (T_3)_{\dot{m}_{g,max}}}}{T_e} * \frac{V_e}{V_{test}} \frac{\dot{P}_{e,max}}{\dot{P}_{max,CC}} \quad \text{Equation 79}$$

$(T_1)_{\dot{m}_{g,max}}$ pris dans l'essai en cellule ouverte et $(T_3)_{\dot{m}_{g,max}}$ en cellule fermée.

Dans la suite, nous allons d'abord étudier les contributions des hypothèses DIERS au surdimensionnement (facteurs (1) à (4)). Puis nous tenterons de voir, pour chaque cas, dans quelle mesure l'incertitude due au choix de l'essai calorimétrique pour le calcul des événements (le facteur (5)) peut expliquer ce que les facteurs (1) à (4) n'arrivent pas à expliquer. Les calculs que nous présentons sont réalisés avec pour test calorimétrique un essai en cellule ouverte sous 26 bara.

V.B.2 Application à un système proche du pur gassy : cas du DCP 40 % dans le butyrate.

Le Tableau 16 représente les évaluations des facteurs (1) à (4) pour les essais C1 à C5 et G1 à G5 (DCP 40 % en masse dans le butyrate, simulation incendie et mode adiabatique).

	Essai C2	Essai C1	Essai C4	Essai C3	Essai C5	ESSAI G1	ESSAI G3	ESSAI G2	ESSAI G4	ESSAI G5
A/V (10^{-3} m^{-1})	1,31	0,79	2,16	2,30	2,30	0,70	1,45	1,55	2,09	2,79
P_{\max} (bar)	38,3	34,4	18,0	15,7	15,2	23,6	20,1	17,5	15,3	12,2
$\frac{m_0}{m_{\text{réel } P_{\max}}}$ (2)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,2
$\frac{G_{\text{réel}} v_{\text{réel}}}{G_{\text{HEM hom}} v_{i \text{ hom}}} \leq \frac{G_{\text{gaz}} v_{\text{gaz}}}{G_{\text{HEM hom}} v_{i \text{ hom}}}$ (4)	5,7	6,0	8,3	8,8	9,0	7,1	7,7	8,3	8,9	<9,9
$\frac{V_{g \text{ max calo}}}{V_{g \text{ réel } P_{\max}}}$ (1)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
$\frac{\dot{m}_{g \text{ max calo}}}{\dot{m}_{g \text{ max réel}}}$ (3-a)	0,9	1,0	1,1	1,4	0,9	0,9	1,0	1,1	1,2	1,1
$\frac{\dot{m}_{g \text{ max réel}}}{\dot{m}_{g \text{ réel } P_{\max}}}$ (3-b)	2,4	2,5	1,2	1,5	1,2	1,1	1,1	1,3	1,1	1,1
Produit par rapport au calcul diphasique homogène (1)*(2)* (3)*(4)	12,7	14,1	11,0	19,2	9,7	7,5	9,1	11,3	10,9	15,1
$F_{2\varphi} = \frac{A_{\text{DIERS } 2\varphi}}{A_{\text{réel}}}$	16,0	31,3	30,2	34,6	28,0	47,3	29,2	47,3	30,5	32,1
Reste à expliquer	1,3	2,2	2,7	1,8	2,9	6,3	3,2	4,2	2,8	2,1
Produit par rapport au calcul monophasique gaz (1)*(2)* (3)	2,2	2,4	1,3	2,2	1,1	1,0	1,2	1,4	1,2	1,5
$F_{1\varphi} = \frac{A_{\text{DIERS } 1\varphi}}{A_{\text{réel}}}$	2,8	5,2	3,9	3,9	3,1	6,6	3,8	4,0	3,4	3,2
Reste à expliquer	1,3	2,2	2,9	1,8	2,9	6,3	3,2	3,0	2,8	2,1

Tableau 16 : Evaluation des contributions au surdimensionnement observé sur la solution DCP 40 % dans le butyrate (en vert les essais ayant donné un écoulement purement gaz à P_{\max} , et en violet celui ayant donné un écoulement diphasique).

Nous avons vu que la méthode DIERS pour un pur gassy en écoulement gaz introduit un facteur de surdimensionnement raisonnable (3 à 7) si le système chimique respecte (presque) ces caractéristiques (Figure 93). Nous cherchons toute fois ici à déterminer l'origine de ce facteur. Rappelons que nous considérons que tous ces essais ont donné lieu à un écoulement gazeux au turnaround, avec cependant un doute dans le cas de l'essai G5 pour lequel nous avons considéré un écoulement diphasique.

V.B.2.a Analyse de l'origine du surdimensionnement dans le cas d'un pur gassy quand la réalité de l'écoulement est monophasique gaz.

Pour un système purement gassy et dont l'écoulement à l'évent est purement gaz, l'égalité de débit volumique est bien vérifiée : $(G.A.v_i)_{réel P_{max}} = (v_g \dot{m}_g)_{réel P_{max}}$

De plus, l'essentiel de l'incertitude sur l'aspect thermo hydraulique disparaît. En effet, nous avons :

- $v_i = v_{gaz}$: plus d'incertitude sur le taux de vide à l'entrée de l'évent ($\alpha_i = 1$).
- Le flux massique G peut être évalué à condition de connaître la masse molaire du gaz évacué et si on est capable d'évaluer avec précision le rapport des chaleurs massiques (γ) :

$$G = \sqrt{P \cdot \rho_{gaz} \cdot \gamma \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}}$$

Dans ce cas, l'incertitude de la méthode DIERS ne peut provenir que de l'évaluation de la masse au turnaround et de l'évaluation du débit massique $(\dot{m}_g)_{réel, P_{max}}$ de production de gaz au turnaround.

Nous allons tenter de le vérifier.

Lorsque la réalité de l'écoulement est monophasique gaz (cas des essais C1 à C5 et des essais G1 à G4) et que nous effectuons un calcul en considérant un écoulement gaz à l'évent seuls les facteurs (1) à (3) jouent un rôle.

Le facteur (1) correspond à l'incertitude sur v_{gaz} . Mais ici, v_{gaz} est évaluée avec une faible incertitude car, comme nous l'avons vu sur les aspects thermiques du blowdown, la température maximale atteinte lors des essais en maquette ne varie pas beaucoup ($T_{max} = 255 \text{ °C} \pm 8 \text{ %}$ en simulation incendie et $T_{max} = 255 \pm 1,4 \text{ %}$ en mode adiabatique ! Voir Figure 101) et n'est pas différente de celle atteinte lors de l'essai VSP en cellule ouverte sous 26 bar d'azote.

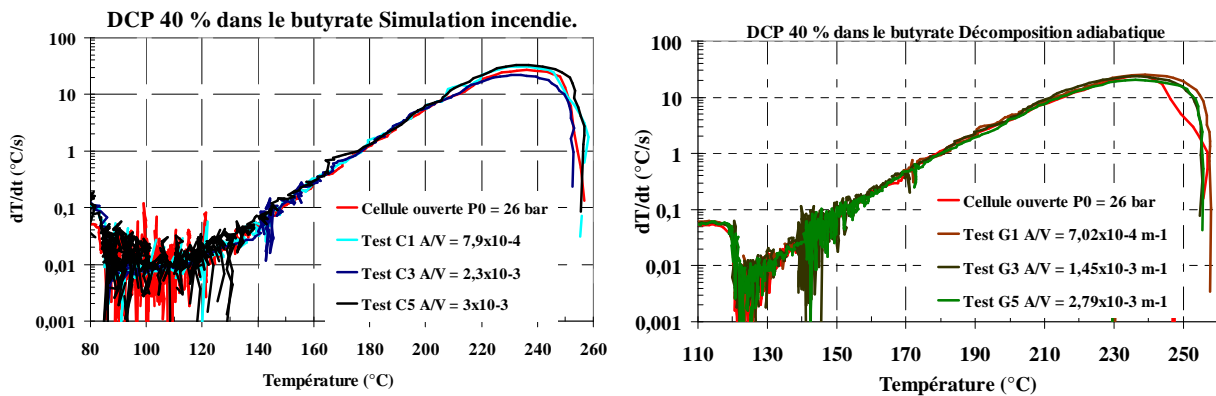


Figure 101 : Blowdown d'un système proche du pur gassy – Effet sur la température.

Le facteur (2) est celui qui correspond à l'hypothèse de conservation de la masse au turnaround. Parmi les essais ayant donné un écoulement monophasique à P_{\max} , la masse évacuée à ce moment est nulle. Dans ce cas, faire l'hypothèse d'une conservation de la masse réactionnelle au turnaround ne contribue absolument pas au surdimensionnement. Ce n'est donc pas la source du surdimensionnement. Si nous avions un système chimique plus moussant (solvant différent), il aurait pu en être autrement.

Le facteur (3) représente les écarts cinétiques entre le turnaround en calorimètre et le turnaround en maquette d'une part (3-a) et entre le paroxysme de la réaction en maquette et le moment auquel la pression maximale est atteinte d'autre part (3-b). Nous avons déjà établi que la cinétique globale n'est pas changée entre les essais maquette et l'essai calorimétrique pris pour le dimensionnement des événements. Il en résulte que le facteur (3-a) est très proche de 1, avec plus de dispersion en simulation incendie (essais C). Les essais maquette avec le système DCP dans le butyrate ont également la particularité de montrer un faible écart entre le moment où la vitesse de réaction est maximale (correspondant à $(dT/dt)_{\max}$) et le moment où la pression maximale est atteinte. Et entre ces deux instants, la vitesse de réaction diminue mais faiblement (voir cas de l'essai G5 illustré Figure 102).

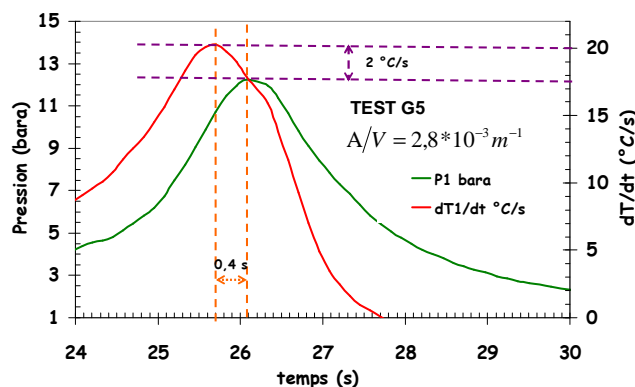


Figure 102 : Essai maquette sur D.P dans le butyrate – Ecart cinétique entre P_{\max} et le turnaround réel.

Il s'ensuit que le facteur (3-b) est lui aussi proche de 1. Les essais en simulation incendie (C1 à C5) sont plus perturbés certainement parce que leur blowdown a également été perturbé par des accidents - voir partie expérimentale).

Au final, lorsqu'on réalise un calcul en considérant un écoulement gaz et que cela correspond à la réalité observée en maquette, le facteur de surdimensionnement dû aux hypothèses DIERS est proche de l'unité : le surdimensionnement qui peut être observé ne vient pas des hypothèses DIERS. Mais des autres approximations faites. En effet, le fait que les courbes de $\dot{T}(T)$ soient identiques

entre les essais maquette et les essais calorimétriques (cellule fermée et cellule ouverte à 26 bar) indique que la cinétique est exactement la même dans ces trois conditions. La production de gaz devrait donc être aussi la même. Il peut par contre y avoir une différence dans le devenir des gaz produits par la réaction (refroidissement ou pas, éventuelles vapeurs condensées ou pas, absorption ou pas dans la phase liquide). L'effet sur la pression maximale peut donc différer. L'évaluation du facteur (5) nous permettra de voir si l'absorption justifie le facteur qui reste à expliquer (c'est pour nous la seule source de surdimensionnement possible pour ce système).

Lorsqu'on applique un calcul en considérant un écoulement diphasique homogène alors que la réalité est monophasique, cette hypothèse ajoute un facteur supplémentaire. Dans ce cas, c'est l'hypothèse d'écoulement diphasique qui donne la plus grande contribution au surdimensionnement. Sur un facteur global compris entre 16 et 47, la seule hypothèse d'écoulement diphasique induit un facteur de 6 à 9.

Toutefois, quelle que soit l'hypothèse prise pour la nature de l'écoulement à l'événement, il reste un facteur en moyenne inférieur à 3 (sauf pour un cas où il le reste à expliquer vaut 6). Compte tenu des approximations, et considérant le facteur de surdimensionnement évalué par le calcul en monophasique gaz, nous pouvons considérer que pour tous les points testés, les facteurs de surdimensionnement observés expérimentalement ne résultent pas des hypothèses DIERS. Les facteurs demeurant inexpliqués ici peuvent provenir des différentes approximations que nous avons prises pour les différents calculs. Dans ce qui suit, nous essayons de les discuter.

Influence des essais calorimétriques (facteur (5)).

Les essais calorimétriques permettent de mesurer la vitesse maximale de production de gaz ($\dot{m}_{g,max}$). Mais nous avons vu (II.B) que l'évaluation de cette grandeur dépendait assez fortement des conditions de l'essai. En comparant un essai en cellule fermée et un essai en cellule ouverte à 26 bara, le rapport des vitesses de production de gaz est de 6,1. De notre point de vue, la réalité lors d'un essai maquette doit être intermédiaire entre ces deux configurations. L'évaluation du facteur (5) donne donc une valeur maximale de **6,1**, le facteur restant à expliquer étant compris entre 1,3 et 6 : l'essentiel du facteur de surdimensionnement observé sur un système pur gassy vient de l'incertitude induite par la nature de l'essai calorimétrique choisi pour les calculs : **l'absorption de gaz dans la phase liquide.**

Influence de la masse molaire du gaz M_{wg}

Pour le système DCP dans le butyrate que nous traitons, nous avons pu établir que le gaz produit est composé à 98 % de méthane (CH_4) dont la masse molaire est de 16 g/mol. Cette masse est plutôt faible. Si nous n'avions pas cette information, nous aurions supposé que le gaz est composé de dioxyde de carbone (intuition venant du fait que nous décomposons une longue chaîne carbonée) avec $M_{CO_2} = 44$ g/mol soit 2,75 fois celle du méthane. Or la formule de dimensionnement, dans le cas d'un écoulement monophasique gaz, dépend de la masse molaire du gaz ainsi qu'indiqué dans la formule :

$$A_{DIERS,1\phi} = \frac{m_0}{m_t} \frac{V_e}{\sqrt{\gamma \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}}} \frac{\sqrt{T_{P_{max}} \cdot M_{wg} / R}}{T_e} \frac{1}{P_{max}} \left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_{max}$$

Prenons le cas des deux gaz CO_2 et CH_4 . Si nous considérons les autres grandeurs égales par ailleurs, le rapport des aires calculées avec chacun des gaz est donc :

$$A_{1\phi,CO_2} / A_{1\phi,CH_4} = \sqrt{M_{CO_2} / M_{CH_4}} = 1,6.$$

Soit une incertitude de 60 % sur l'aire de l'évent. Ce facteur est relativement faible par rapport aux autres facteurs calculés précédemment. Mais lorsqu'on fait du dimensionnement direct, il peut devenir notable (par exemple, au lieu d'un rapport A/V de $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ avec le méthane, nous aurions un rapport de $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ avec le dioxyde de carbone.)

Influence du rapport des chaleurs massiques (γ) sur le débit de gaz calculé.

A une température et à une pression données, le flux massique de gaz à travers une tuyère idéale est donnée par :

$$G = \sqrt{P \cdot \rho_{gaz} \cdot \gamma \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} = G^* \cdot \sqrt{P \cdot \rho_{gaz}}$$

Pour un gaz diatomique monoatomique, diatomique ou triatomique, γ vaut respectivement (environ) 5/3, 7/5 et 9/7 et le flux adimensionnel G^* vaut respectivement 0,73 ; 0,68 et 0,66. Dans les méthodes de type Tangren, $G^*_{P_{max}}$ pour l'écoulement gaz est vaut 0,61 car elles considèrent $\gamma = 1,001$. Il en découle que le flux massique calculé selon la valeur de γ peut être différent. La

molécule de méthane est composée de 5 atomes et dans ce cas, la valeur de γ est plus difficile à démontrer. Nous avons posé que le méthane se rapproche plus d'un gaz triatomique, mais rien ne nous prouve que ce soit le cas, nous avons donc là aussi une source d'incertitude. Entre un gaz triatomique et un gaz diatomique utilisé avec la méthode de Tangren et al., le rapport des G^* vaut 1,2, ce qui induit une incertitude de 20 %, très faible devant les niveau de surdimensionnement que nous traitons.

V.B.2.b Analyse de l'origine du surdimensionnement dans le cas d'un pur gassy quand la réalité de l'écoulement est diphasique.

Lorsque nous disposons d'un système purement gassy et que l'écoulement observé à l'évent est diphasique, théoriquement, le calcul DIERS considérant un écoulement diphasique homogène ne devrait pas engendrer un facteur de surdimensionnement supplémentaire par rapport au calcul en écoulement gaz lorsque l'écoulement était purement gaz. Or le facteur de surdimensionnement supplémentaire observé est de l'ordre de 10 (essai G5), quasiment équivalent à une comparaison entre un écoulement gaz et un écoulement diphasique homogène. La persistance de ce facteur de surdimensionnement tend à démontrer que l'hypothèse d'écoulement homogène à l'équilibre est trop conservatrice pour le dimensionnement des événements. En effet, ici, c'est l'évaluation du flux à l'évent qui induit le surdimensionnement. Le régime dans le réacteur est peut-être plus proche d'un régime de type churn-turbulent que du régime homogène.

Influence des essais calorimétriques (facteur (5)).

Pour l'essai G5, comme dans le cas des essais C et G1 à G4, **le facteur (5) vaut au maximum 6,1**. C'est une plage d'incertitude assez grande, mais cela ne constitue plus la principale source de surdimensionnement lorsque le calcul est effectué avec l'hypothèse de calcul diphasique homogène à l'évent alors que ce n'est pas le cas. Mais si pour cet essai nous avons considéré un écoulement gaz le facteur qui restait inexpliqué (qui vaut 2) serait uniquement dû à l'absorption et tous les facteurs expliqueraient le surdimensionnement observé : il se peut que pour cet essai aussi, l'écoulement au moment du turnaround soit plutôt proche d'un écoulement gaz.

Conclusion sur l'origine du surdimensionnement de la méthode DIERS appliquée à un pur gassy.

En conclusion, appliquée à un système (presque) pur gassy, la méthode DIERS n'est pas, en elle-même, à l'origine de surdimensionnement. Le surdimensionnement observé provient de deux éléments essentiels :

- L'ignorance de la nature de l'écoulement à l'évent au moment du turnaround. Cela conduit souvent à supposer un régime de level-swell homogène dans le réacteur et un écoulement diphasique homogène à travers l'évent. Introduisant ainsi un facteur de surdimensionnement de l'ordre de 10.
- La non prise en compte des phénomènes d'absorption de gaz dans la phase liquide. Phénomènes qui peuvent avoir lieu dans un réacteur sous pression, et qui sont minorés dans un essai calorimétrique en cellule ouverte (à cause de la différence de composition du ciel gazeux).

Savoir prévoir avec le plus de précision possible les régimes hydrodynamiques au turnaround peut permettre d'améliorer de façon considérable les résultats de la méthodologie DIERS. Prendre en compte les phénomènes d'absorption peut affiner davantage.

V.B.3 Evaluation des contributions au surdimensionnement pour des systèmes hybrides non tempérés.

Le Tableau 17 représente les évaluations des facteurs (1) à (4) pour les essais E1 à E4 et F1 à F4 (DCP 40 % en masse dans le xylène, simulation incendie et mode adiabatique).

	Essai E1	Essai E3	Essai E4	Essai E2	Essai F4	Essai F2	Essai F1	Essai F3
A/V (10^{-3} m^{-1})	1,41	2,12	2,56	2,75	0,77	1,38	2,43	2,58
P _{max} (bar)	21,4	14,0	9,5	1,7	21,9	17,1	4,5	1,9
$\frac{m_0}{m_{\text{réel}} P_{\text{max}}}$ (2)	1,4	1,3	1,6	3,1	1,0	1,3	1,9	2,5
$\frac{G_{\text{reel}} v_{\text{ireel}}}{G_{\text{HEM hom}} v_{i \text{ hom}}} \leq \frac{G_{\text{gaz}} v_{\text{gaz}}}{G_{\text{HEM hom}} v_{i \text{ hom}}}$ (4)	7,3	9,1	11,0	<27,7	7,2	8,2	<15,9	<24,7
$\frac{V_{g \text{ max calo}}}{V_{g \text{ réel } P_{\text{max}}}}$ (1)	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0	1,1
$\frac{\dot{m}_{g \text{ max calo}}}{\dot{m}_{g \text{ max réel}}}$ (3-a)	0,9	1,0	1,4	10,8	0,8	0,9	3,4	56,6
$\frac{\dot{m}_{g \text{ max réel}}}{\dot{m}_{g \text{ réel } P_{\text{max}}}}$ (3-b)	1,3	1,2	1,4	1,3	1,5	1,2	1,3	2,0
Produit par rapport au calcul diphasique homogène (1)*(2)* (3)*(4)	11,8	14,9	35,1	<1327,8	9,2	11,5	131,4	<7769,2
$F_{2\varphi} = \frac{A_{\text{DIERS } 2\varphi}}{A_{\text{réel}}}$	52,8	66,6	98,2	1304,1	28,4	23,0	96,7	331,7
Reste à expliquer	4,5	4,5	2,8	>1,0	3,1	2,0	>0,7	>0,0
Produit par rapport au calcul monophasique gaz (1)*(2)* (3)	1,6	1,6	3,2	47,9	1,3	1,4	8,3	314,1
$F_{1\varphi} = \frac{A_{\text{DIERS } 1\varphi}}{A_{\text{réel}}}$	7,2	7,3	8,9	47,1	3,9	2,8	6,1	13,4
Reste à expliquer	4,5	4,5	2,8	>1,0	3,1	2,0	0,7	0,04

Tableau 17 : Evaluation des contributions au surdimensionnement observé sur la solution DCP 40% dans le xylène.

Le Tableau 18 représente les évaluations des facteurs (1) à (4) pour les essais D1 à D4 (tBPEH 25% en masse dans le xylène, simulation incendie).

ESSAIS	Essai D1	Essai D2	Essai D3	Essai D4
A/V (10^{-3} m^{-1})	0,76	1,35	2,27	2,60
P_{\max} (bar)	19,8	15,9	9,8	9,5
$\frac{m_0}{m_{\text{réel } P_{\max}}}$ (2)	1,1	1,1	1,2	1,3
$\frac{G_{\text{reel}} v_{\text{reel}}}{G_{\text{HEM hom}} v_{i \text{ hom}}} \leq \frac{G_{\text{gaz}} v_{\text{gaz}}}{G_{\text{HEM hom}} v_{i \text{ hom}}}$ (4)	<4,2	<4,7	<6,0	<6,1
$\frac{V_{g \text{ max calo}}}{V_{g \text{ réel } P_{\max}}}$ (1)	1,0	1,0	1,0	1,0
$\frac{\dot{m}_{g \text{ max calo}}}{\dot{m}_{g \text{ max réel}}}$ (3-a)	0,9	1,2	1,8	1,8
$\frac{\dot{m}_{g \text{ max réel}}}{\dot{m}_{g \text{ réel } P_{\max}}}$ (3-b)	2,5	2,0	1,9	2,0
Produit par rapport au calcul diphasique homogène (1)*(2)* (3)*(4)	10,2	12,3	25,0	28,9
$F_{2\varphi} = \frac{A_{\text{DIERS } 2\varphi}}{A_{\text{réel}}}$	51,4	40,4	49,7	45,5
Reste à expliquer	>5,0	>3,3	>2,0	>1,6
Produit par rapport au calcul monphasique gaz (1)*(2)* *(3)	2,4	2,6	4,2	4,8
$F_{1\varphi} = \frac{A_{\text{DIERS, } 1\varphi}}{A_{\text{réel}}}$	12,2	8,6	8,3	7,5
Reste à expliquer	5,0	3,3	2,0	1,6

Tableau 18 : Evaluation des contributions au surdimensionnement observé sur la solution tBPEH 25 % dans le xylène.

V.B.4 Analyse de l'origine du surdimensionnement dans le cas d'un hybride non tempéré quand la réalité de l'écoulement est monphasique gaz avec une faible influence de la vaporisation.

Même dans le cas d'un système hybride non tempéré (pas proche du pur gassy), si l'écoulement observé en maquette est monphasique gaz et que le calcul effectué considère un écoulement monphasique gaz à P_{\max} , seuls les facteurs (1) à (3) jouent un rôle. C'est le cas des essais E1, F2 et F4 (DCP 40 % dans le xylène avec $A/V \leq 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$, voir Figure 103).

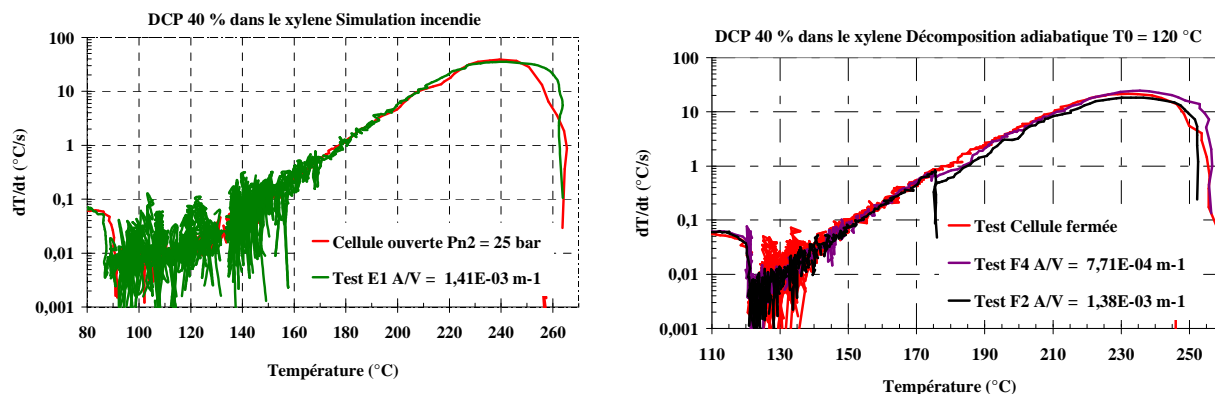


Figure 103 : Blowdown d'un système non tempéré sans influence de la vaporisation sur la cinétique avec un écoulement purement gaz au turnaround.

Le facteur (1) est proche de l'unité ici car dans les conditions étudiées, la vaporisation n'a pas d'influence sur la cinétique. On se ramène à un cas proche du pur gassy.

L'observation des mesures aval correspondant à ces essais a montré que la perte de masse à P_{\max} était faible. C'est ce qui explique la faible valeur du facteur (2). Encore une fois, ce facteur ne sera pas la plus grande source du surdimensionnement.

Nous avons établi que lorsque les systèmes hybrides sont dans des conditions telles que l'influence de la vaporisation n'a pas d'effet sur la cinétique, il n'y a pas une grande différence entre les cinétiques observés dans les essais maquette et celles observées dans les essais calorimétriques. C'est pour cette raison que le facteur (3-a) est proche de l'unité. De la même façon, en configuration maquette, l'écart d'avancement de la réaction entre le paroxysme réel et P_{\max} est faible. D'où la faible valeur du facteur (3-b) : $\leq 1,5$.

Au final, les hypothèses DIERS sur le déroulement de la cinétique et sur la conservation de la masse ne donnent lieu qu'à un facteur de surdimensionnement relativement faible. Ceci explique pourquoi lors de l'évaluation du surdimensionnement, les calculs DIERS donnaient un facteur global relativement faible (<10).

La solution DCP 40 % dans le xylène est la plus sensible à la vaporisation et la plus proche de la solution HPOC 30 % dans le butyrate. L'évaluation des contributions au surdimensionnement montre que pour les essais où l'influence de la vaporisation est relativement faible (les essais de faible rapport A/V tels que E1 et F4), lorsque l'écoulement observé est monophasique gaz et qu'on applique un calcul DIERS considérant cette réalité, le facteur de surdimensionnement observé est proche de celui observé sur un système proche du pur gassy. Ceci conforte l'idée de Leung qui

recommande de dimensionner les événements dans ces conditions comme s'ils étaient de purs gassy, malgré la présence de vapeur.

Plaçons-nous maintenant dans le cas d'un utilisateur classique, ne disposant pas de la maquette. Pour ces essais correspondant à un hybride non tempéré faiblement sensible à la vaporisation et ayant donné un écoulement monophasique gaz à P_{\max} , l'utilisateur classique aurait appliqué un calcul "comme pur gassy" avec l'hypothèse d'écoulement diphasique homogène à l'équilibre. Les calculs montrent que dans ce cas, comme dans le cas d'un système pur gassy ayant donné le même type d'écoulement, l'hypothèse DIERS sur le régime d'écoulement induit un facteur de surdimensionnement supplémentaire de l'ordre de 8. Comme dans le cas d'un système proche du pur gassy, c'est l'hypothèse d'écoulement diphasique homogène qui induit le plus grand facteur de surdimensionnement. Et par rapport au facteur global, ce qui reste inexpliqué est faible, dans le même ordre de grandeur que ce que nous avons obtenu sur le système pur gassy.

Globalement, un système hybride non tempéré ayant donné une faible influence de la vaporisation lors d'un blowdown peut donc être considéré comme un pur gassy. Et dimensionner les événements pour ce système dans ces conditions entraîne un surdimensionnement équivalent à celui qu'on obtiendrait avec un pur gassy. Nous voyons encore une fois l'intérêt de connaître la nature exacte de l'écoulement à P_{\max} .

Influence des essais calorimétriques (facteur (5)).

Le facteur qui reste à expliquer devrait avoir les mêmes contributions que dans le cas d'un pur gassy. Mais la principale influence dans ce facteur qui reste à expliquer est encore une fois la façon de déterminer \dot{m}_g . En effet, nous avons vu que entre l'essai en cellule fermée et l'essai en cellule ouverte sous 26 bar, la vitesse de production de gaz mesurée est multipliée par 3 en mode adiabatique, et par 9 en simulation incendie ! (Pour DCP dans le xylène). Si nous admettons que la réalité des essais en maquette est intermédiaire entre ces tests calorimétriques, nous avons donc là la source du surdimensionnement inexpliqué. Cela signifie que la vitesse maximale de production de gaz peut être 2 à 4 fois plus faible en maquette qu'en cellule fermée sous 26 bar.

V.B.5 Analyse de l'origine du surdimensionnement dans le cas d'un hybride non tempéré quand la réalité de l'écoulement est monophasique gaz avec une influence notable de la vaporisation.

Les essais E3 et E4 (DCP 40 % dans le xylène en simulation incendie) ont montré une influence notable de la vaporisation sur la cinétique durant le blowdown. Cependant, à P_{\max} , nous avons observé un écoulement monophasique gaz pour ces essais. La Figure 104 illustre l'effet de cette vaporisation à travers l'évolution de la vitesse de montée en température lors des essais maquette par rapport à l'essai calorimétrique de référence. Nous pouvons y voir que cet effet se traduit essentiellement par une vitesse maximale de montée en température et une température maximales légèrement plus faible sur les essais maquette que sur l'essai calorimétrique.

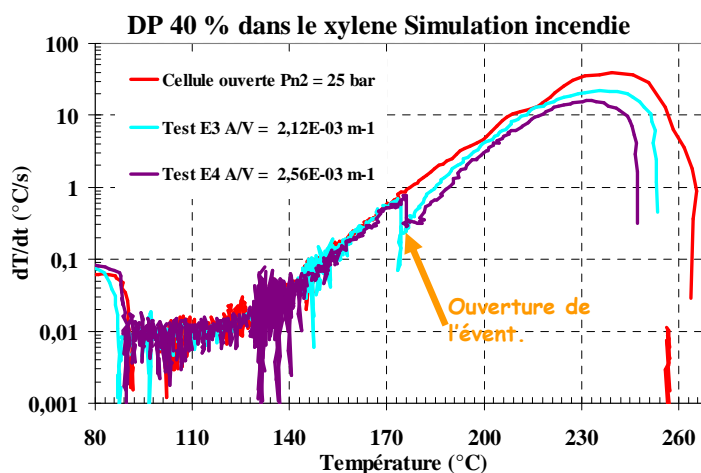


Figure 104 : Cinétique lors du blowdown d'un système hybride non tempéré ayant donné un écoulement gaz à P_{\max} avec une influence notable de la vaporisation.

Si nous considérons le calcul qui suppose un écoulement monophasique gaz au turnaround, ici encore, seuls les facteurs (1) à (3) contribuent au surdimensionnement.

Pour les essais E3 et E4, malgré l'effet de la vaporisation, les températures atteintes à P_{\max} (241 °C et 242 °C respectivement) sont assez proches de la température à laquelle la vitesse maximale de montée en température a été atteinte lors de l'essai calorimétrique de référence (242 °C). Il s'ensuit que le facteur (1) que nous évaluons par un rapport de ces températures est proche de l'unité. Cela signifie que même ici, v_{gaz} est évalué avec une faible incertitude.

Le facteur (2) est légèrement plus grand que l'unité car les mesures aval ont montré une sortie de liquide avant le turnaround. Mais le facteur de surdimensionnement qui en découle reste relativement faible (<2).

Le facteur (3-a) compare les températures auxquelles la vitesse maximale de montée en température est atteinte entre les essais maquette et l'essai calorimétrique de référence. La Figure 104 montre que malgré l'effet de la vaporisation sur l'évolution la cinétique des essais maquette, les vitesses maximales de montée en température sont atteintes à des températures voisines de celle de l'essai calorimétrique (232 °C, 238 °C et 242 °C respectivement pour les essais E4, E3 et calorimétrique). Ici, les tailles d'évent sont telles que cette influence, bien que visible, reste relativement faible. Pour cette raison, le facteur (3-a) a une valeur supérieure à l'unité sans toutefois être très grande ($\leq 2,1$).

Le facteur (3-b) donne une estimation du surdimensionnement dû au fait que le point pris pour le dimensionnement ($\dot{P} = 0$) peut ne pas correspondre au véritable paroxysme de la réaction (\dot{T}_{\max}). La Figure 105 montre l'évolution de la vitesse de montée en température autour du turnaround pour l'un des essais étudiés (l'essai E3).

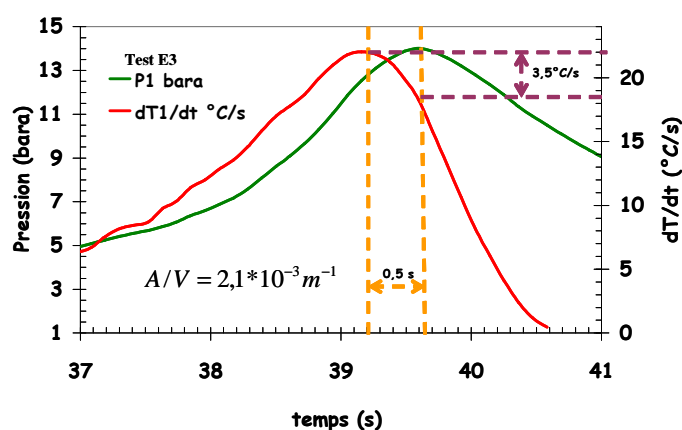


Figure 105: Evolution temporelle de la pression et de la vitesse de montée en température autour du turnaround – cas de l'essai E3.

Sur la Figure 105 nous pouvons voir qu'à la pression maximale, la vitesse de montée en température est déjà inférieure à la vitesse maximale atteinte durant l'essai : le paroxysme de la réaction a eu lieu avant la pression maximale. Le facteur (3-b) est donc logiquement supérieur à l'unité. Mais cette diminution n'est pas très grande : diminution d'environ 3,5 °C/s sur une vitesse maximale d'environ 22 °C/s. Pour cette raison, le facteur (3-b) reste finalement peu élevé (< 2).

Les facteurs (3-a) et (3-b) mesurent l'influence du blowdown sur la cinétique de l'essai maquette par rapport à un essai calorimétrique. Pour les essais E3 et E4 traités ici, leurs produits sont respectivement 1,8 et 2,9. Dans les cas d'un système proche du pur gassy (essais G) et d'un système hybride ayant donné lieu à une très faible influence de la vaporisation sur la vaporisation lors du blowdown, les produits des facteurs (3-a) et (3-b) étaient proches de l'unité. L'effet du blowdown

sur la cinétique commence donc à devenir notable. En comparant les essais E3 et E4 avec les essais traités jusque-là et qui sont moins sensibles à la vaporisation, nous constatons que les facteurs (3-b) sont assez proches. Ce facteur compare deux données prises sur le même essai maquette. C'est donc essentiellement la taille de l'événement qui y joue un rôle indépendamment de l'influence de la vapeur. Mais le facteur (3-a) mesure l'écart réel entre les cinétiques en maquette et en essai calorimétrique. Et c'est ce facteur qui varie le plus entre les essais traités ici et ceux traités précédemment. Puisque pour les essais E3 et E4 la vaporisation commence à avoir une influence notable sur l'évolution de la température, la valeur du facteur (3-a) devient proche de 2 alors qu'elle avoisinait l'unité pour les essais moins sensibles à la vaporisation.

Ainsi, c'est l'hypothèse d'écoulement diphasique homogène (alors que la réalité est monophasique gaz) à l'événement qui donne lieu à la plus grande contribution au surdimensionnement ($F_{2\phi} > 9$) et ce même lorsque l'effet de la vaporisation commence à modifier l'évolution de la température lors du blowdown. De ce point de vue, les essais E3 et E4 ne se distinguent pas des essais ayant donné lieu à une plus faible influence de la vaporisation. De même, l'ensemble des hypothèses DIERS justifie l'essentiel du facteur de surdimensionnement observé. En effet, sur un facteur global de surdimensionnement de 67 à 98, seul un facteur 2 à 3 reste à être inexpliqué.

Influence des essais calorimétriques (facteur (5)).

L'évaluation du facteur (5) montre qu'il varie de **5,5 à 9,3**. Cette plage est bien supérieure au facteur qui reste inexpliqué par les facteurs (1) à (4). Cette incertitude est encore une fois considérable. Sur un surdimensionnement global de 66,6, une réduction d'un facteur 5,5 ramènerait le surdimensionnement global à un facteur 12 !

V.B.6 Analyse de l'origine du surdimensionnement dans le cas d'un hybride non tempéré quand la réalité de l'écoulement est diphasique avec une faible influence de la vaporisation.

Les essais maquette sur tBPEH 25 % dans le xylène ont tous donné un écoulement diphasique à P_{\max} , avec une influence relativement quasiment nulle de la vaporisation sur la température dans le cas des essais D1 et D2, ainsi que l'illustre la Figure 106.

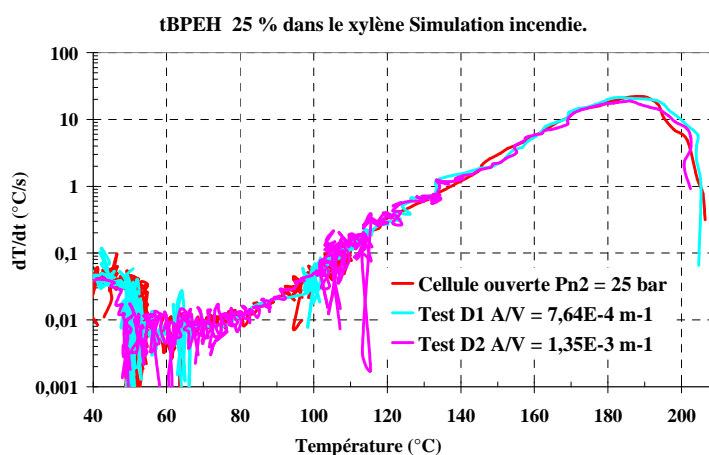


Figure 106 : Cinétique lors du blowdown d'un système hybride non tempéré ayant donné un écoulement diphasique à P_{\max} avec une très faible influence de la vaporisation.

Lorsque l'écoulement observé durant l'essai maquette est diphasique, le facteur (4) devrait être égal à l'unité. Mais nous avons déjà démontré que même dans ce cas, il n'est pas certain que cet écoulement diphasique soit "homogène à l'équilibre" comme le suggère le modèle DIERS. D'autre part, il n'est pas toujours possible de calculer des débits massiques à partir des mesures aval, principalement à cause de la résolution du système de mesure du liquide évacué qui empêche toute dérivation locale. Pour ces deux raisons, nous avons choisi de majorer le facteur (4) qui porte sur l'incertitude à propos de la nature de l'écoulement à l'évent. Dans le cas des essais D1 et D2, les quatre facteurs contribuent donc au surdimensionnement.

Les essais D1 et D2 ont donné lieu à une faible influence de la vaporisation avec une perte de masse relativement faible au moment du turnaround. La Figure 106 montre que les vitesses maximales de montée en température, lors des essais maquettes, sont atteintes environ à la même température que lors de l'essai calorimétrique de référence. Pour toutes ces raisons, les facteurs (1), (2) et (3-a) restent proches de l'unité, comme dans le cas des systèmes proches du pur gassy.

Un aspect particulier des essais D1 et D2, par rapport aux essais traités jusque-là, est que la vitesse de montée en température atteinte à P_{\max} est particulièrement faible devant la vitesse maximale atteinte durant le test. Un exemple est représenté sur la Figure 107.

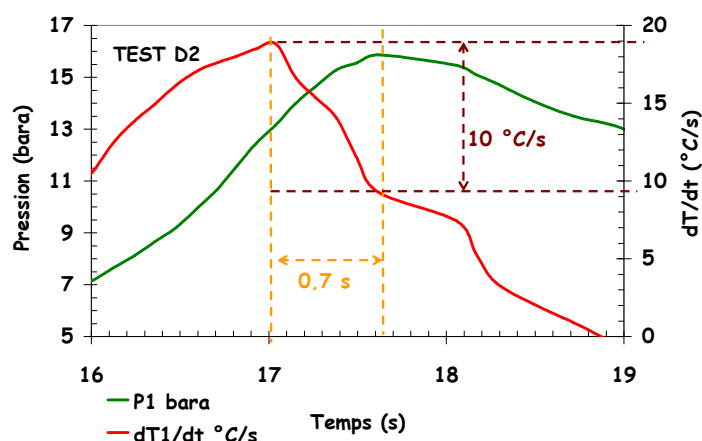


Figure 107 : Evolution temporelle de la pression et de la vitesse de montée en température autour du turnaround – cas de l'essai D2.

Il s'ensuit que le facteur que le facteur (3-b) est relativement élevé (2 et 2,5) : à P_{\max} , la réaction est déjà deux fois moins violentes qu'à son véritable paroxysme.

Même majoré, le facteur (4) reste certes celui qui donne la plus grande contribution au surdimensionnement, mais ici, il est bien moins élevé que dans les cas étudiés précédemment. Une explication possible peut provenir du fait que lors des essais avec le tBPEH, les températures maximales atteintes avoisinent les 200 °C et sont beaucoup plus faibles que celles atteintes avec le D.C.P (autour de 260 °C).

Mais au final, même avec un facteur (4) majoré, l'ensemble des hypothèses DIERS ne justifie que des facteurs de surdimensionnement de l'ordre de la dizaine, alors qu'expérimentalement, ce facteur peut atteindre 51 pour les essais traités ici.

Le facteur qui demeure inexpliqué est assez élevé dans ces cas (3 et 5 alors que $F_{2\phi}$ vaut 40 et 50): une partie du surdimensionnement DIERS est donc étranger aux hypothèses DIERS.

Influence des essais calorimétriques (facteur (5)).

L'essai en cellule fermée avec cette solution a conduit à une vitesse maximale de production de gaz 6 fois plus faible que celle obtenue en cellule ouverte sous 26 bara : le **facteur (5) vaut 6,2 au maximum**. Sachant que le produit des facteurs (1) à (4) tourne autour 10, l'incertitude induite par l'essai calorimétrique est ici très grande, et explique (au moins) en partie pourquoi l'ensemble des facteurs évalués n'arrive pas à expliquer le surdimensionnement observé. Les tests D1 et D2 ont montré une faible influence de la vaporisation lors du blowdown et le produit des facteurs (1) à (3)

tourne autour de 2,5 pour ces essais. Soit une valeur inférieure à l'incertitude minimale induite par le test calorimétrique.

Mais si on suppose que l'écoulement était gazeux pour ces essais (contraire à nos observations), et qu'on étudie le facteur $F_{1\phi}$, nous observons que : le produit des facteurs (1)(2)(3)(5) vaut en moyenne 15,5 et $F_{1\phi}$ vaut en moyenne 10,4 pour ces deux essais. Il n'y aurait donc plus de facteur inexpliqué. Il se peut donc que pour ces essais, l'écoulement soit plutôt monophasique gaz au turnaround. Les calculs de level-swell avaient d'ailleurs fait apparaître quelques doutes à ce propos.

V.B.7 Analyse de l'origine du surdimensionnement dans le cas d'un hybride non tempéré quand la réalité de l'écoulement est diphasique avec une influence notable de la vaporisation.

Les essais maquette sur tBPEH 25 % dans le xylène ont tous donné un écoulement diphasique à P_{\max} . Deux essais (D3 et D4) ont montré une influence notable de la vaporisation sur la température, ainsi que l'illustre la Figure 108.

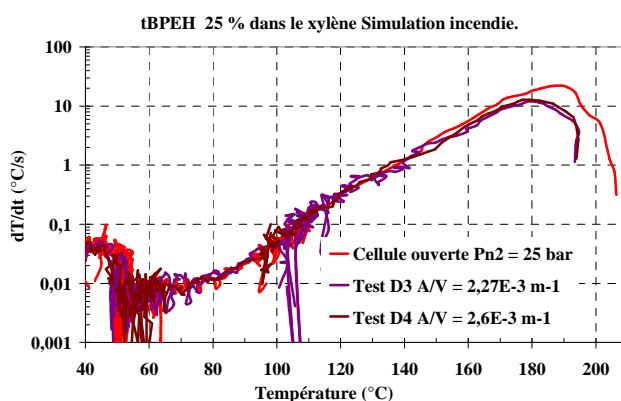


Figure 108 : Cinétique lors du blowdown d'un système hybride non tempéré ayant donné un écoulement diphasique à P_{\max} avec une influence notable de la vaporisation

Le cas des systèmes D3 et D4 est similaire aux essais D1 et D2 mais avec l'influence de la vapeur qui commence à être notable (bien que relativement faible).

La Figure 108 montre que lors des essais D3 et D4, les vitesses maximales de montée en température sont atteintes à une température légèrement inférieure à celle à laquelle la vitesse maximale a été atteinte lors de l'essai calorimétrique de référence (environ 179 $^{\circ}\text{C}$ au lieu de 189 $^{\circ}\text{C}$). Mais la température atteinte à P_{\max} tourne autour de 190 $^{\circ}\text{C}$. C'est pour cette raison qu'ici encore, le facteur (1) reste égal à l'unité : même dans le cas de systèmes hybride avec une influence notable de la vaporisation, le volume spécifique des gaz à P_{\max} est estimé avec une faible incertitude.

Comme lors des essais D1 et D2, les essais D3 et D4 ont donné lieu à une faible perte de masse à P_{\max} . Le facteur (2) reste donc supérieur à l'unité sans toutefois être très grand ($\leq 1,3$).

Le délai entre l'instant où la vitesse de montée en température atteint son maximum et le moment où la pression atteint le sien est encore particulièrement grand. Le facteur (3-b) reste donc relativement élevé (autour de 2, voir Figure 109) comme dans le cas où il y avait une influence quasi nulle de la vaporisation dans les mêmes conditions d'écoulement (essais D1 et D2).

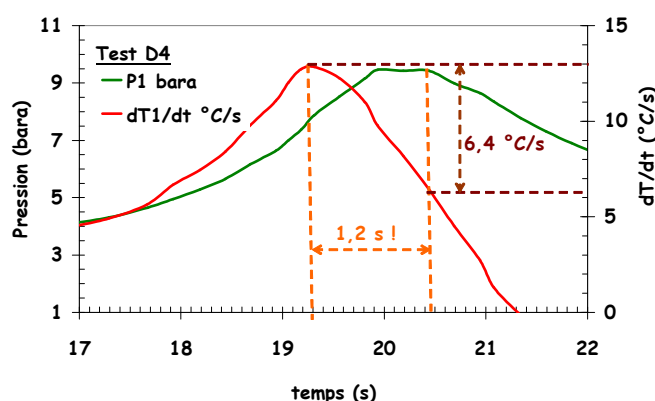


Figure 109 : Evolution temporelle de la pression et de la vitesse de montée en température autour du turnaround – cas de l'essai D4.

Le changement perceptible entre les essais (D1, D2) et les essais (D3 et D4) se trouve sur le facteur (3-a). En effet, dans le premier groupe, ce facteur était assez proche de l'unité (autour de 0,9 et 1,2) alors que dans le second groupe, il vaut 1,8.

Nous n'allons pas revenir sur le problème lié à l'écoulement diphasique, il pose ici exactement les mêmes problèmes et implique les mêmes précautions que précédemment. Mais encore une fois, le facteur lié à la nature de l'écoulement est celui qui donne la principale contribution au surdimensionnement avec tout de même une contribution plus importante que l'ensemble des autres hypothèses (le produit des facteurs (1) à (3) avoisine 5 alors que le facteur (4) vaut 6). Il faut cependant garder en mémoire que le facteur (4) est majoré pour tous les essais D.

Au final, le facteur minimal qu'il reste à expliquer est réduit ici par rapport aux essais D1 et D2 : les hypothèses DIERS contribuent un peu plus au surdimensionnement, surtout l'effet de la vaporisation sur la cinétique qui commence à augmenter les écarts des cinétiques entre les essais maquette et l'essai calorimétrique de référence.

Influence des essais calorimétriques (facteur (5)).

L'incertitude introduite par les essais calorimétriques est exactement la même ici que sur les essais D1 et D2 : **le facteur (5) vaut 6,2**. L'influence du blowdown sur la cinétique est responsable d'un facteur de surdimensionnement proche de **4,6** (produit des facteurs (1) à (3)). Cela signifie que l'incertitude due à l'essai calorimétrique est au moins équivalente à l'influence du blowdown dans le surdimensionnement observé ! Ceci alors que l'influence de la vaporisation sur le blowdown commence à devenir notable.

Encore une fois, si on suppose que l'écoulement était gazeux pour ces essais : le produit des facteurs (1)(2)(3)(5) vaut en moyenne 28 et $F_{1\phi}$ vaut en moyenne 8 pour ces deux essais. Il n'y aurait donc plus de facteur inexpliqué. Il se peut donc que pour ces essais, l'écoulement soit aussi plutôt monophasique gaz au turnaround. Le fait que le produit (1)(2)(3)(5) excède $F_{1\phi}$ vient du fait que le facteur (5) est majoré à 6,2. Si nous estimons qu'il valait en fait 4,5 (moyenne de ce qui reste inexpliqué pour ces deux essais). Alors l'erreur induite par le facteur (4) n'est plus que de 5,3. Nous l'avions initialement surestimé à 6.

V.B.8 Analyse de l'origine du surdimensionnement dans le cas d'un hybride non tempéré quand la réalité de l'écoulement est diphasique avec une grande influence de la vaporisation.

Parmi les essais maquette avec DCP 40 % dans le xylène certains ont montré une grande influence de la vaporisation accompagnée d'un écoulement diphasique au second pic de pression. Ce sont les essais E2 (simulation incendie), F1 et F3 (mode adiabatique). La Figure 110 montre l'évolution de la vitesse de montée en température en fonction de la température lors de ces essais en comparaison avec un essai calorimétrique.

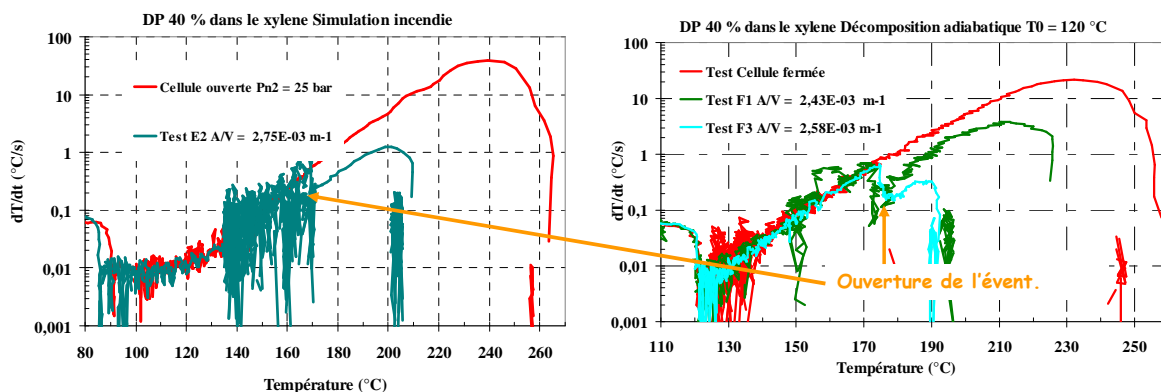


Figure 110: Cinétique lors du blowdown d'un système hybride non tempéré ayant donné un écoulement diphasique à P_{\max} avec une forte influence de la vaporisation.

Dans l'étude des aspects thermiques du déroulement du blowdown, nous avons vu que lorsque la vaporisation devient importante, la solution peut atteindre un point d'ébullition après l'ouverture de l'évent. L'ensemble des phénomènes observés peut être assez complexe à analyser en même temps. Aussi avons-nous opté de simplifier l'analyse ici en dissociant les aspects cinétiques des aspects concernant le régime d'écoulement à l'évent.

Ce que nous considérons comme étant les facteurs liés à la cinétique est représenté par les facteurs (1) à (3) dans les contributions au surdimensionnement telles que nous les avons définies.

En observant la Figure 110, nous pouvons voir que la vaporisation a pour effet d'abaisser à la fois la température maximale (T_{\max}), la température au second pic de pression ($T_{P_{\max}}$) ainsi que la vitesse maximale de montée en température (\dot{T}_{\max}) atteinte durant les essais maquette par rapport à l'essai calorimétrique. Malgré cet effet, le facteur (1) reste proche de l'unité. En fait, nous l'évaluons par un rapport de températures ($v_{g \max \text{ calo}} / v_{g \text{ réel } P_{\max}} \approx (T)_{m_{g \max}}^{\bullet} / T_{P_{\max} \text{ réel}}$). Or pour les systèmes testés, $(T)_{m_{g \max}}^{\bullet}$ vaut 239,3 °C en simulation incendie (soit 512,4 K) et 232,5 ° en mode adiabatique (soit 505,6 K). En maquette, la température minimale atteinte à P_{\max} est de l'ordre de 183,4 °C pour l'essai F3 (soit 456,5 K). Le rapport, évalué en K, reste finalement proche de l'unité ($505,6 / 456,5 \approx 1,1$). Même lorsque l'influence de la vapeur devient très importante sur la cinétique de réaction, v_g reste évalué avec une bonne précision et n'induit pas une grande incertitude sur le calcul de l'évent.

L'installation de régimes d'ébullition, favorisée par des aires d'événements élevées, a également favorisé la perte de masse réactionnelle. Lors des essais considérés ici, cette perte de masse a pu atteindre 70 % de la masse initiale. La conséquence directe est la forte contribution du facteur (2) qui est

compris entre 2 et 3. Toutefois, cette contribution reste relativement peu élevée par rapport à l'idée initiale qu'on s'en fait dans la littérature. En effet, il est généralement considéré que c'est l'hypothèse de conservation de la masse qui rend les méthodes DIERS, surtout pour les non tempérés, trop conservative. Or nous voyons ici que cette hypothèse conduit certes à une surestimation de la taille de l'évent, mais (seulement) d'un facteur 3 lorsque le facteur global de surdimensionnement peut excéder 1000 ! La valeur du facteur (2) pour ces essais est également cohérente avec l'idée de Leung pour la prise en compte de la masse évacuée. En effet, avec son idée, la prise en compte de la masse évacuée peut réduire l'aire de l'évent d'un facteur inférieur à 4. Et ici, le facteur (2) n'excède jamais cette valeur. D'autre par, l'application de l'équation qu'il propose pour cela (voir partie bibliographique) conduit à un facteur de 2,5 pour un réacteur rempli à 70 % de son volume. Cette valeur est en plein milieu de l'intervalle que nous avons obtenu ici avec le facteur (2).

La vaporisation a pour effet de freiner la réaction et donc le déroulement du blowdown. Au final, la vitesse maximale de montée en température est atteinte presque en même temps que la pression maximale. La Figure 111 montre que pour le test F1, l'écart entre ces deux points est de l'ordre de la seconde pour un blowdown qui dure environ 100 s (60 s entre les deux pics de pression).

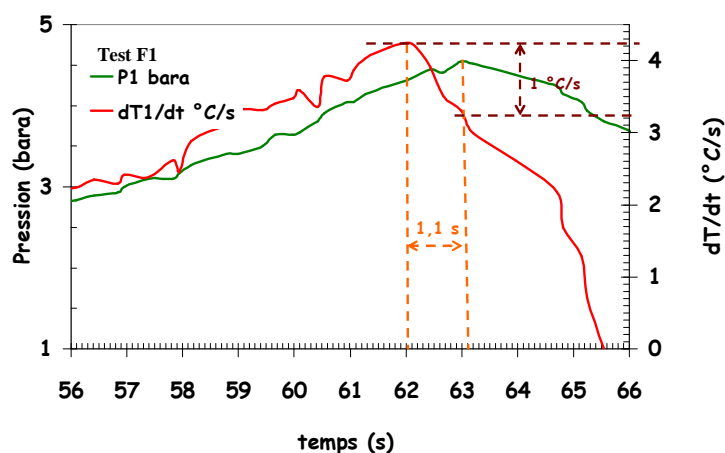


Figure 111 : Evolution temporelle de la pression et de la vitesse de montée en température autour du turnaround – cas de l'essai F1.

Ainsi, le facteur (3-b) reste relativement peu élevé (entre 1,3 et 2). Avec la forte influence de la vaporisation, nous aurions intuitivement pu nous attendre à une plus forte contribution de ce facteur au surdimensionnement, compte tenu du facteur global de surdimensionnement qui est très élevé pour les essais que nous étudions ici. Mais finalement, ce facteur reste ici dans le même ordre de grandeur que les essais ayant donné lieu à une plus faible influence de la vaporisation.

Par contre, avec l'effet de la vaporisation, la contribution du facteur (3-a) devient très grande dans le surdimensionnement. Ce facteur compare indirectement la violence de la réaction en calorimétrie et en configuration maquette. La Figure 110 montre que l'effet de la vaporisation réduit considérablement la violence de la réaction par rapport au test calorimétrique de référence pour le dimensionnement DIERS. La conséquence directe est que le facteur (3-a) varie de 3 (pour l'essai F1 qui a donné lieu à la plus faible influence de la vaporisation sur les trois essais étudiés ici) à 57 (pour l'essai F3 qui est le plus sensible à la vaporisation) ! Dans l'étude des cas précédents, nous avons commencé à voir que le facteur (3-a) était celui qui permettait le mieux de voir l'influence de la vaporisation sur la cinétique. Ceci se confirme ici^[20].

Regardons maintenant la contribution au surdimensionnement dû à l'hypothèse d'écoulement homogène. Ici encore, le facteur (4) aurait eu la valeur 1 si le régime d'écoulement était réellement "diphase homogène". Mais nous n'avons pas pu le déterminer. La valeur du facteur (4) est donc encore une fois majorée. Et même dans ce cas, nous voyons que le produit des facteurs (1) à (3) peut, pour la première fois, excéder le facteur (4). **Cela signifie que lorsque l'effet de la vaporisation devient important sur la cinétique, la plus grande partie du surdimensionnement observé est dû aux changements thermiques que la vaporisation impose et qui ne sont pas pris en compte par la méthodologie DIERS pour les systèmes non tempérés.** Ce n'est plus la seule hypothèse d'écoulement homogène à l'équilibre qui conduit au surdimensionnement.

Sur les trois tests étudiés ici, les calculs effectués pour évaluer les contributions au surdimensionnement sont plus ou moins cohérents avec le facteur expérimental pour deux essais (E2 et F1) même si le facteur calculé est légèrement plus grand ($F_{2\phi}$ vaut **1304** pour l'essai E2 et **97** pour l'essai F1 ; le produit des facteurs (1) à (4) vaut **1328** et **131** pour les mêmes essais). Mais pour l'essai F3, le facteur calculé est bien plus élevé que le facteur expérimental. Une explication possible de ce comportement vient de l'aspect particulier du blowdown lors de cet essai. En effet, lors de ce blowdown, nous n'avons pas eu de véritable second pic de pression à strictement parler, la pression n'étant pas remontée après l'ouverture de l'évent (voir Figure 112). Ainsi il est très difficile de déterminer la température à laquelle la vitesse de réaction a été la plus rapide. Elle peut varier de 175 °C à 195 °C, ce qui fait varier le facteur (3-a) de 12 à 57 ! (La température utilisée pour les calculs présentés est 175 °C). Le facteur (3-a) est certainement surestimé pour cet essai. Mais l'information principale est qu'il devient très grand quand l'influence de la vaporisation s'accroît.

^[20] Si nous avions fait cette étude à partir d'un essai en cellule ouverte sous 4,5 bar, nos conclusions seraient les mêmes mais l'ampleur des facteurs liés à l'écart cinétique (3) aurait été plus faible. D'où l'intérêt d'un choix opportun des conditions d'essai calorimétrique.

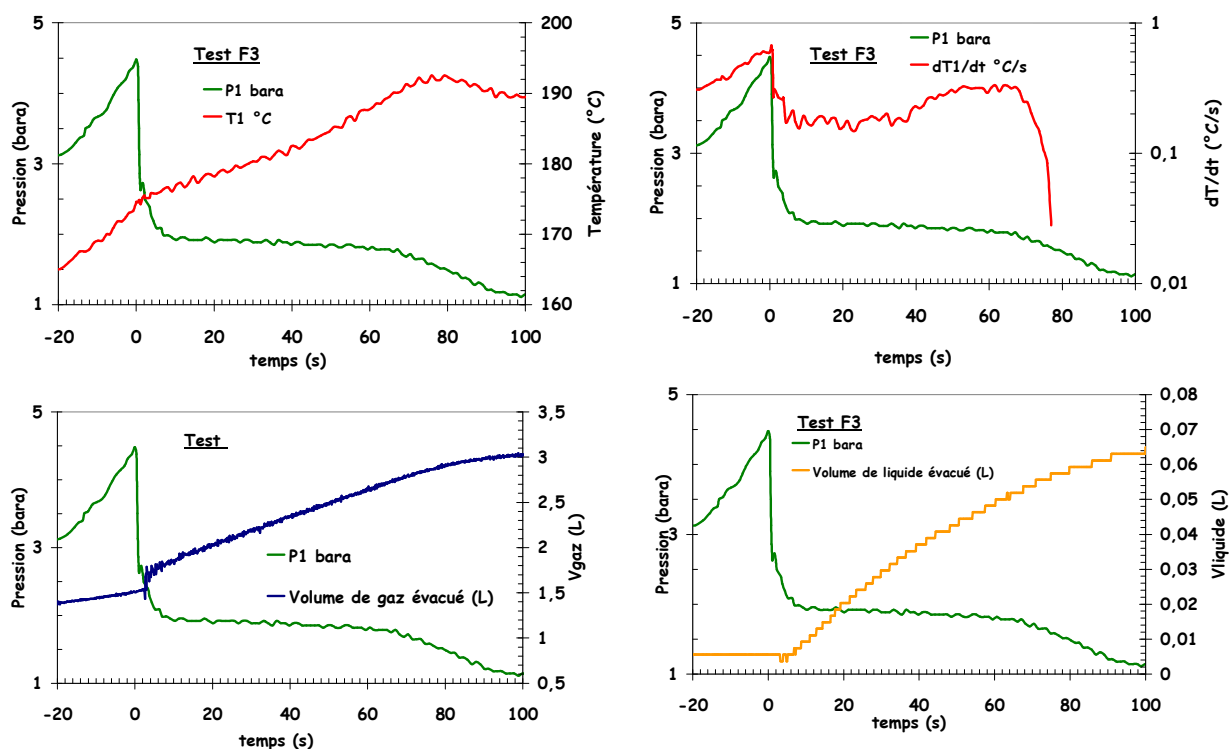


Figure 112 : Blowdown de l'essai F3.

D'autre part, le facteur (4) nous paraît aussi très élevé (et cela vaut pour les deux autres essais). En effet, jusque là, nous avons eu des valeurs oscillant autour de 10 pour ce facteur. Ici, cette valeur peut atteindre 28 ! Ceci est certainement dû au fait que pour l'écoulement gaz, nous n'avons considéré que le méthane (CH_4). Or la phase gaz pour ces essais comporte forcément de la vapeur de xylène non condensée qui a une masse molaire plus importante.

Influence des essais calorimétriques (facteur (5)).

Le facteur (5) vaut **5,5 à 9,3** pour l'essai E3, et autour de 3,4 pour les essais F1 et F3. L'incertitude introduite par la nature de l'absorption des gaz demeure grande. Mais dans le cas où l'influence de la vaporisation devient grande durant le blowdown, cette incertitude peut devenir faible devant **le produit des facteurs (1) à (3) qui peut aller jusqu'à 316** : lorsque l'influence de la vaporisation devient très importante durant le blowdown, on ne peut plus considérer le système chimique comme un pur gassy, même s'il conserve son caractère non tempéré. De plus, les faibles pressions maximales nous laissent penser que dans le cas de ces essais, l'absorption des gaz devrait être plus faible que dans le cas des essais ayant donné des pressions maximales plus élevées (des véritables seconds pics de pression).

V.B.9 Synthèse et discussion sur la logique.

Pour un système proche du pur gazogène, il semble que ce soit le fait de considérer un écoulement homogène à l'équilibre, lorsque ceci n'est pas vérifié, qui donne lieu à l'essentiel du surdimensionnement. Ceci tant à prouver que la méthodologie DIERS, appliquée à un véritable gazogène (pur gassy), est exacte à condition d'être sûr du régime d'écoulement à l'évent. Pour un système proche du pur gassy dont on est sûr de la nature de l'écoulement à l'évent, le choix de l'essai calorimétrique pour l'application de la méthode DIERS est la seule source possible de surdimensionnement (estimation de la vitesse maximale spécifique de production de gaz).

Pour les systèmes plus hybrides, lorsque les tailles d'évent sont tellement faibles que la l'influence de la vaporisation sur la cinétique reste faible (voire nulle), les sources possibles de surdimensionnement sont exactement les mêmes que dans le cas d'un pur gassy : le choix de l'essai calorimétrique de référence pour l'application de la méthode DIERS et l'incertitude sur la nature de l'écoulement à l'évent (composition en liquide du flux évacué). Cela confirme l'idée de Leung de dimensionner les événements pour les hybrides non tempérés comme des purs gassy. Ce résultat confirme également la grande nécessité de prédire avec le plus de précision possible la nature de l'écoulement à l'évent (étude de level-swell).

Pour des systèmes hybrides dont la vaporisation a un effet sur le déroulement du blowdown, les facteurs liés à la cinétique de réaction deviennent très importants. Dans ces cas, la méthodologie DIERS, qui demande de dimensionner les événements en considérant ces systèmes comme des purs gassy n'est plus exacte. En effet, la méthodologie DIERS pour les systèmes purement gassy n'inclut pas de bilan thermique. Or dans les systèmes hybrides (même non tempérés mais sensibles à la vaporisation), les échanges thermiques dus à la vaporisation (du solvant et/ou des produit de la réaction) peuvent devenir considérables par rapport à la chaleur produite par la réaction étudiée. Lorsque cet effet de la vaporisation est très grand, il peut même devenir la principale source de surdimensionnement devant l'incertitude sur la nature de l'écoulement à l'évent. Parmi tous les facteurs définis comme contribuant au surdimensionnement, c'est le facteur (3-a) qui permet le mieux d'observer l'influence de la vaporisation sur la cinétique lors d'un essai maquette par rapport à l'essai calorimétrique de référence.

D'autre part, de manière générale, la masse évacuée au second pic de pression n'explique au plus qu'un facteur de surdimensionnement de 3, ce qui est peu par rapport au facteur global observé. Parmi tous les essais réalisés avec la maquette à 0,1 L, ce n'est jamais le facteur principal.

Même lorsque l'effet de la vaporisation modifie considérablement le déroulement du blowdown, v_{gaz} est toujours évalué avec une bonne précision : cette grandeur n'est jamais à l'origine d'un surdimensionnement.

La nature de l'essai calorimétrique utilisé pour le dimensionnement de l'évent joue un rôle central dans le surdimensionnement. En effet, l'essai calorimétrique peut être à l'origine d'un facteur de surdimensionnement pouvant atteindre 9 ! Surtout pour les systèmes très sensibles à la vaporisation.

Quelque soit la nature du système chimique (peu ou très sensible à la vaporisation), l'hypothèse d'écoulement diphasique homogène à l'équilibre, lorsque celle-ci n'est pas vérifiée, conduit à un grand facteur de surdimensionnement. Si cet aspect rend l'hypothèse conservatrice, il peut également amener à calculer des aires d'évent impraticables. La diminution du facteur de surdimensionnement observés lors de la mise en œuvre des méthodes DIERS doit donc aussi passer par une évaluation la plus juste possible de la nature de l'écoulement à l'évent pour le réacteur à protéger. De ce point de vue, la maquette ne permet pas de garantir que l'écoulement observé à notre échelle se conservera à une plus grande échelle.

Cependant, pour tous les systèmes chimiques étudiés dans le cadre de nos travaux, les hypothèses DIERS, conjointement à l'incertitude sur l'évaluation de $\dot{m}_{g,max}$, ont permis d'expliquer l'essentiel du surdimensionnement observé. Dans certains cas, les facteurs de surdimensionnement calculés sont même plus grands que les facteurs expérimentaux. Or, lors de l'étude du système HPOC 30 % dans le butyrate en simulation d'incendie, L. Véchet n'avait pas réussi à expliquer l'ensemble des surdimensionnements observés. Avant de terminer notre étude, il nous faut donc revenir sur ce système qui semble être un cas particulier.

V.C La solution HPOC 30 % dans le butyrate est-elle un cas particulier ?

Introduction.

L'étude que nous venons de mener sur de nouveaux systèmes a contribué à valider à la fois les méthodes DIERS et la maquette en similitude que nous développons. Nous avons particulièrement vu que lorsqu'un système hybride non tempéré donnait lieu à un écoulement monophasique gaz au turnaround d'un essai en maquette, le facteur de surdimensionnement pouvait être acceptable si on applique un dimensionnement considérant cet écoulement gaz. Nous avons également pu justifier l'essentiel des facteurs de surdimensionnement observés entre les essais maquette et les différents calculs DIERS. Or lors de son étude, L. Véchet a trouvé des facteurs de dimensionnement très importants, même lorsque l'écoulement était monophasique gaz au turnaround. De plus, en réalisant les calculs des différents facteurs contribuant au surdimensionnement, il n'a pas pu expliquer l'essentiel du surdimensionnement observé expérimentalement. Ce constat l'a amené à proposer que le turnaround ne serait pas gouverné par une égalité de débit volumique dans le cas d'un système hybride. En introduisant la réflexion sur le surdimensionnement, nous avons établi (sauf erreur de notre part), que le turnaround était gouverné par une égalité de débit volumique quelle que soit la composition de la phase en gaz incondensables et en vapeurs. Si ce résultat est admis, il nous reste donc à expliquer pourquoi le système HPOC dans le butyrate présente un comportement si particulier.

Pour réaliser cette étude, nous allons nous baser sur deux essais maquette, les essais D et F présentés par Véchet dans son manuscrit de thèse. Ces essais ont la particularité d'avoir donné une pression maximale assez élevée pour le premier test (17,6 bar) et basse pour le second (5,2 bar). Ils ont également donné deux régimes d'écoulement différents au moment du turnaround : monophasique gaz pour l'essai D et diphasique pour l'essai F.

V.C.1 Mise en évidence du facteur de surdimensionnement dans le cas du système HPOC 30 % dans butyrate en simulation incendie.

V.C.1.a Le constat initial.

La Figure 113 compare les points expérimentaux réalisés en maquette avec les aires d'événements calculées selon la méthodologie classique DIERS avec comme donnée calorimétrique un essai en cellule ouverte sous 26 bar.

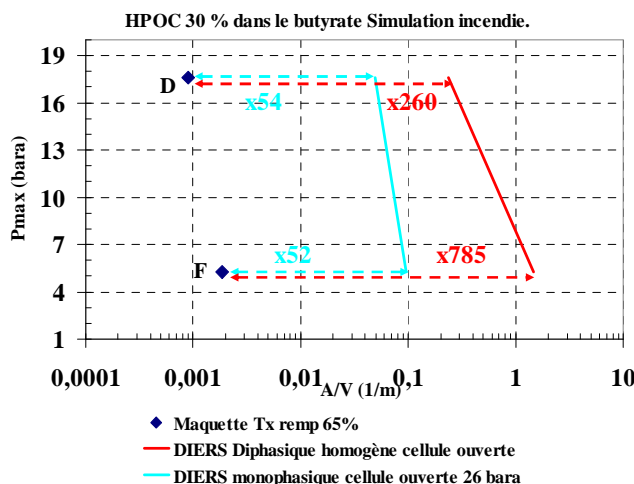


Figure 113 : HPOC 30 % dans le butyrate simulation incendie – Comparaison DIERS avec essai en cellule ouverte sous 26 bar vs Maquette 0,1 L.

Lorsque l'écoulement observé est monophasique gaz et qu'on applique un calcul DIERS en en tenant compte (cas de l'essai D), le facteur de surdimensionnement est de 54 ! Ce facteur est bien plus élevé que celui que nous avons observé sur les autres systèmes non tempérés analogues. En effet, dans tous les essais que nous avons réalisés, $F_{1\phi}$ ne dépasse jamais 10 dans la situation que nous évoquons ici. Si on applique un calcul en diphasique homogène au même essai, le facteur de surdimensionnement est de 260 soit 4,8 fois plus, ce qui est comparable à ce que nous avons observé précédemment.

Lorsque l'écoulement est diphasique (cas de l'essai F) et qu'on réalise un calcul considérant un écoulement diphasique homogène, le facteur de surdimensionnement est encore plus élevé ($F_{2\phi}$ vaut 785 !). De ce point de vue, HPOC dans le butyrate est proche de la solution DCP dans le xylène. Il faut également signaler que pour l'essai F, la pression maximale est relativement basse. Cela signifie que les effets de la vaporisation peuvent devenir très importants.

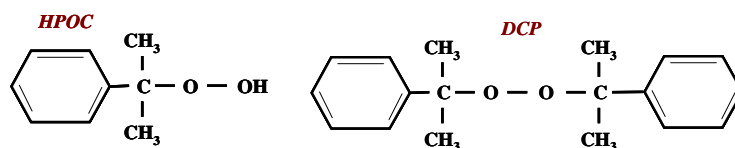
Au final, aucun calcul réalisé avec le système HPOC dans le butyrate ne donne des aires d'évent praticables, alors que pour les autres systèmes chimiques, nous avons pu y arriver même avec comme donnée calorimétrique un essai en cellule ouverte sous 26 bar.

V.C.1.b Correction liée à la nature du gaz.

Dans le cas de l'essai D (écoulement gazeux), Véchot a réalisé les calculs en écoulement gaz en considérant qu'il s'agissait de dioxyde de carbone ($M_{wg} = 44$ g/mol). Or il n'est pas sûr que la décomposition de HPOC produise majoritairement du CO_2 et cela n'a pas été vérifié comme nous avons pu le faire avec les autres solutions.

Sur la Fiche de Données Sécurité de HPOC (FDS) produite par Akzo Nobel, le seul produit de décomposition gazeux annoncé parmi les principaux produits de décomposition de HPOC (Trigonox K-80), est le méthane. D'autre part, **K-Y Chen et al. (2008)** ont présenté un mécanisme de décomposition thermique de HPOC dans lequel le seul gaz produit est le méthane.

Nous avons pu déterminer que la phase gaz issue de la décomposition du DCP était composée essentiellement de méthane. Or HPOC et DCP ont des formules développées assez semblables :



Il serait vraisemblable que leurs décompositions donnent les mêmes produits. Si Véchet avait utilisé le méthane en lieu et place du dioxyde de carbone, l'aire d'évent calculée aurait été divisée par 1,6 dans le calcul en écoulement gaz. Les facteurs à expliquer en écoulement gaz ne sont plus que de 33 en moyenne (au lieu de 53 en moyenne). Ceci montre l'incertitude engendrée lorsqu'on n'a pas d'information sur la nature des gaz générés par la réaction étudiée.

V.C.2 Evaluation des contributions au surdimensionnement dans le cas du système HPOC 30 % dans butyrate en simulation incendie pour les essais D et F.

Dans le Tableau 19, nous présentons les calculs des différentes contributions au facteur de surdimensionnement observé avec le système HPOC dans le butyrate.

	Essai D	Essai F
$A/V (10^{-3} \text{ m}^{-1})$	0,90	1,85
$P_{\max} \text{ (bar)}$	17,6	5,2
$\frac{m_0}{m_{\text{réel}} P_{\max}} \quad (2)$	1,1	1,4
$\frac{G_{\text{reel}} v_{\text{reel}}}{G_{\text{HEM hom}} v_{i \text{ hom}}} \leq \frac{G_{\text{gaz}} v_{\text{gaz}}}{G_{\text{HEM hom}} v_{i \text{ hom}}} \quad (4)$	7,7	<24,2
$\frac{V_{g \text{ max calo}}}{V_{g \text{ réel } P_{\max}}} \quad (1)$	1,0	1,0
$\frac{\dot{m}_{g \text{ max calo}}}{\dot{m}_{g \text{ max réel}}} \quad (3\text{-a})$	1,4	3,5
$\frac{\dot{m}_{g \text{ max réel}}}{\dot{m}_{g \text{ réel } P_{\max}}} \quad (3\text{-b})$	2,4	1,6
Produit par rapport au calcul diphasique homogène $(1)*(2)*(3)*(4)$	26,7	195,9
$F_{2\phi} = \frac{A_{\text{DIERS } 2\phi}}{A_{\text{réel}}}$ $A_{2\phi}/A_{\text{reel}}$	260,8	785,4
Reste à expliquer	9,8	4,0
Produit par rapport au calcul monophasique gaz $(1)*(2)*(3)$	3,5	8,1
$F_{1\phi} = \frac{A_{\text{DIERS } 1\phi}}{A_{\text{réel}}}$	33,8	32,5
Reste à expliquer	9,8	>4,0

Tableau 19 : Evaluation des contributions au surdimensionnement observé sur la solution HPOC 30 % dans le butyrate.

Dans le cas du système HPOC 30 % dans le butyrate, les différents éléments de surdimensionnement évalués ne suffisent pas à expliquer le facteur de surdimensionnement observé un facteur 10 (essai D) et 4 (essai F) restent inexpliqués. Pour analyser ce qui reste inexpliqué, nous allons d'abord nous baser sur l'essai D, plus simple à exploiter car il donne lieu à moins d'hypothèses (on est sûr de la nature de l'écoulement à l'événement).

V.C.3 Analyse du surdimensionnement non expliqué dans le cas de l'essai D.

Durant l'essai D (écoulement monophasique gaz au second pic de pression) seule l'incertitude introduite par l'essai calorimétrique pour l'évaluation de $\dot{m}_{g,max}$ devrait induire un surdimensionnement.

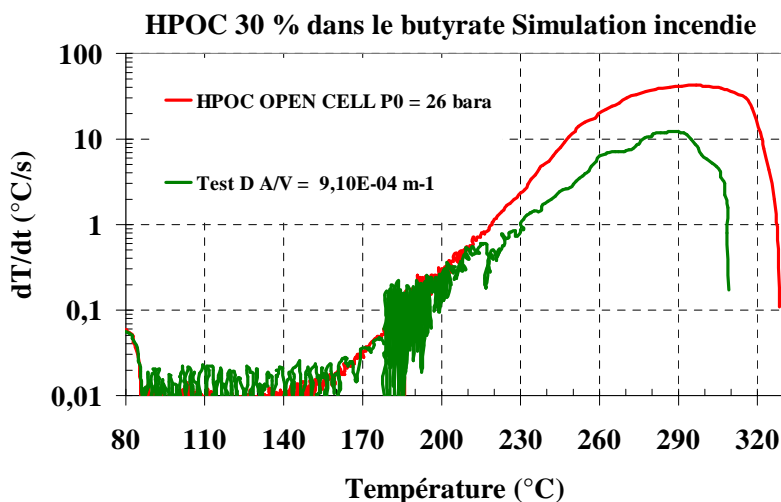


Figure 114 : HPOC 30 % dans le butyrate – Comparaison des courbes $\dot{T}(T)$ obtenues en maquette (essai D) et en cellule fermée avec $P_0 = 26$ bar.

La Figure 114 compare l'évolution de la vitesse de montée en température lors de l'essai D à celle de l'essai calorimétrique de référence. Elle montre que, malgré une faible ouverture de l'évent et une forte pression maximale, la vaporisation a déjà un effet sur le déroulement du blowdown. En maquette, le système HPOC dans le butyrate semble être plus sensible à la vaporisation que les systèmes que nous avons testés. En effet, avec des aires d'évent du même ordre, ces derniers ont été insensibles à la vaporisation. Ceci est d'autant plus surprenant que la pression maximale est élevée (17 bar) : le système HPOC dans le butyrate continue d'être sensible à la vaporisation même à haute pression.

Effet de l'absorption des gaz ?

La limitation technique de l'installation VSP 2 n'avait pas permis à Véchet de réaliser un essai en cellule fermée avec la solution HPOC 30 % en masse dans le butyrate. Cependant, si nous considérons que la phase gaz issue de la décomposition de HPOC a une composition proche de celle issue de la décomposition du DCP, nous pouvons imaginer que l'absorption des gaz observée dans le second cas est similaire à celle que nous avons identifiée dans le premier. La vitesse maximale de production de gaz observée lors d'un essai en cellule ouverte sous 26 bara avec la solution DCP 40

% dans le butyrate en simulation incendie était 6,4 fois plus grande que celle observée lors d'un essai en cellule fermée. Nous pouvons estimer que l'écart dans le cas de HPOC pourrait être similaire. Sachant les températures maximales atteintes sont bien plus élevées que dans le cas de HPOC (autour de 330 °C) que dans le cas de DCP (autour de 250 °C), nous pouvons penser que les phénomènes d'absorption peuvent être plus accentués dans le premier système.

Ainsi, l'absorption de gaz dans la phase liquide peut engendrer une plage d'incertitude qui peut expliquer (au moins partiellement) pourquoi L. Véhot n'a pas réussi à expliquer l'ensemble du surdimensionnement observé sur la solution HPOC 30 % dans le butyrate : sur un facteur inexplicable de 9,8, si on considère une facteur au moins égal à 6,4 dû à l'absorption de gaz dans le liquide, il ne reste plus qu'un facteur inférieur à 1,5 à expliquer, soit très peu. Dans la suite, nous allons attribuer la totalité de ce facteur inexplicable (9,8) à l'absorption de gaz dans la phase liquide.

V.C.4 Analyse du surdimensionnement non expliqué dans le cas de l'essai F.

Sur la Figure 115, nous avons comparé la vitesse d'augmentation de la température lors de l'essai F avec celle de l'essai D et de l'essai en cellule ouverte sous 26 bar.

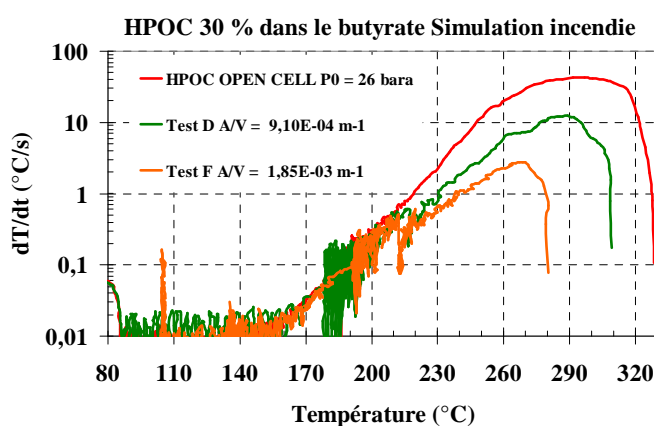


Figure 115 : HPOC 30 % dans le butyrate – Comparaison des courbes $\dot{T}(T)$ obtenues en maquette (essai F) et en cellule fermée avec P0 = 26 bar.

Il est donc clair que lors de l'essai F, l'influence de la vaporisation sur la cinétique est encore plus importante que lors de l'essai D. C'est pour cette raison que le facteur (3-a) est assez élevé pour l'essai F (3,5).

Nous avons choisi de majorer le facteur (4) avec l'écoulement gaz à 24,2. Cela nous semble grand. Si nous considérons que dans cet essai, l'absorption de gaz dans le liquide a le même effet que dans l'essai D, alors nous avons un facteur (5) qui vaut 9,8 (cela nous semble aussi majorant car les niveaux de pressions ne sont pas les mêmes entre les deux essais). Dans ce cas, le produit des

facteurs (1), (2), (3) et (5) vaut environ 81,4. Le facteur de surdimensionnement global par rapport à un écoulement diphasique vaut 785. Cela signifie que l'erreur due au facteur (4) vaut 9,6. Cette erreur sur l'écoulement nous semble cette fois raisonnable. Et dans ce cas, nous avons une explication sur l'ensemble du facteur de surdimensionnement observé.

D'autre part, si nous considérons que l'écoulement est monophasique gaz au turnaround (contrairement à ce que l'expérience nous indique), alors, compte tenu l'erreur due à l'absorption des gaz dans le liquide, l'essentiel du surdimensionnement est aussi expliqué. En effet, il n'est pas exclu que le liquide mesuré en aval soit de la vapeur condensée dans le liquide de trempe. Si ceci était vérifié, l'écoulement diphasique devrait être remplacé par un écoulement de vapeur assimilée à un gaz. Or les masses molaires des produits de décomposition vaporisables sont très élevées (isopropanol, C_3H_7OH ; $M_w = 60$ g/mol). Ceci pourrait être la raison pour laquelle l'hypothèse d'écoulement diphasique homogène est responsable d'un facteur élevé dans le cas de l'essai F (majoré à 24). Si le calcul gaz avait été réalisé avec un élément de masse molaire plus élevée que le CO_2 , le facteur pourrait avoir une valeur plus conforme aux valeurs usuelles (<13).

Conclusion sur le cas particulier de HPOC 30 % dans le butyrate en simulation incendie.

Finalement, le système HPOC 30 % dans le butyrate n'est pas tellement différent des autres systèmes chimiques que nous avons étudiés. Il présente cependant la particularité d'être sensible à la vaporisation jusqu'à des pressions relativement élevées. Nous pensons que l'absorption de gaz dans le liquide est responsable du facteur de surdimensionnement qui restait inexpliqué. Le facteur de surdimensionnement global est plus marqué avec HPOC dans le butyrate qu'avec les autres systèmes à cause des températures atteintes qui sont plus élevées. De plus, se tromper sur la nature des gaz dans le cas où l'écoulement est gazeux introduit une erreur qui peut aller jusqu'à facteur 2 sur l'aire de l'évent calculée.

Conclusions générales et perspectives.

Conclusions générales.

Notre travail de thèse avait pour double objectif de contribuer au développement et à la validation de la maquette en similitude 0,1 L et d'en tirer profit pour améliorer la compréhension du blowdown des systèmes hybrides non tempérés. Nous visions spécialement la compréhension de l'origine du surdimensionnement des méthodes DIERS pour ces systèmes et le rôle qu'une présence de vapeur en quantité croissante peut y jouer.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons d'abord réalisé des modifications sur l'installation expérimentale. Puis nous avons sélectionné deux peroxydes organiques (le DCP et le tBPEH) et deux trois solvants organiques de volatilités différentes (le xylène, le dodécane et le butyrate).

L'analyse des essais calorimétriques (cellule ouverte à différentes pressions initiales et cellule fermée) nous a permis de classer les solutions réalisées du plus proche d'un pur gassy (DCP dans le butyrate) aux plus sensibles à la présence de vaporisables (dont DCP dans le xylène, tBPEH dans le xylène). De cette étude, nous retenons également que les essais en cellule ouverte sont plus pertinents pour l'étude de la sensibilité de systèmes hybrides non tempérés à la présence de vapeur. En débutant cette étude, nous avions quelques doutes sur la probabilité de trouver un système qui se rapproche réellement d'un pur gassy, mais nos résultats nous ont convaincu que ce genre de système peut bien exister.

Avant de réaliser des essais en maquette avec ces systèmes chimiques, nous avons tenu à vérifier que l'usage de la maquette était légitime, notamment pour des scénarios adiabatiques. L'étude thermique que nous avons menée pour cela n'a mis en évidence aucune déperdition thermique supplémentaire introduite par la ligne d'évent de la maquette, et ce même en scénario adiabatique avec des solutions potentiellement vaporisables. Cette étude a donc élargi le domaine d'application de la maquette : elle a désormais été testée avec 6 systèmes chimiques (au lieu d'un seul au départ de cette étude) et dans deux scénarios (incendie et adiabatique).

L'analyse des essais blowdown que nous avons ainsi pu réaliser nous a permis de mieux comprendre le comportement des systèmes non tempérés sous l'action d'un événement de sécurité.

Ainsi, pour un système (presque) pur gassy, la température maximale, la vitesse maximale de montée en température et le réchauffement de la solution dû à la réaction ne sont pas perturbés par le fonctionnement de l'évent. C'est la définition d'un système non tempéré : le fonctionnement d'un événement n'a pas d'effet sur la cinétique de réaction. Jusqu'à présent, nous n'avons pas vu d'étude expérimentale illustrant ce cas. Mais pour les systèmes hybrides non tempérés, leur sensibilité à la présence de la vapeur fait que plus la taille de l'évent est grande, plus la cinétique de la réaction est diminuée : une part de l'enthalpie de réaction est consommée par la vaporisation. Lorsque les événements sont de taille très importante, le système hybride non tempéré peut même changer de comportement et se rapprocher du comportement d'un système tempéré : le caractère tempéré ou non ne dépend pas que des propriétés physicochimiques d'un système (déterminent s'il peut y avoir un mélange gaz/vapeur), mais aussi de la taille de l'évent devant assurer sa protection en cas de surpression accidentelle (conditionne le débit d'enthalpie à travers l'évent sous forme de vapeur).

L'étude des mesures aval a montré une bonne corrélation entre la quantité de gaz produit par la réaction et la masse évacuée au turnaround : le fait d'évacuer de la matière avant le paroxysme de la réaction réduit aussi la violence de la réaction. Nous avons également retrouvé les trois types d'écoulement définis par l'étude de Luc Véhot sur HPOC dans le butyrate. La comparaison des régimes d'écoulement observés par la maquette avec les prévisions d'un modèle de level-swell (en régime churn-turbulent) a permis de confirmer quelques observations expérimentales, mais également de nuancer d'autres. Ce explique pourquoi il nous a été difficile de conclure dans certains cas si l'écoulement était monophasique gaz ou diphasique au moment du turnaround.

La comparaison des calculs DIERS et des tailles d'événements utilisées durant les essais maquette a montré que, en se basant sur un essai calorimétrique en cellule ouverte sous 26 bar :

- Lorsque le système chimique est très proche d'un pur gassy, les calculs DIERS peuvent donner des tailles d'événement raisonnables. Cela signifie que la condition de turnaround (égalité de débit volumique) est valide. Mais pour une telle proximité entre les calculs et l'expérience demande de connaître avec exactitude le régime hydrodynamique à l'événement au moment du turnaround. Sinon, la méthode DIERS recommande de considérer par sécurité un régime de level-swell homogène dans le réacteur et un écoulement diphasique homogène dans le réacteur. Comme ce régime n'est pas toujours vérifié, DIERS introduit alors un facteur qui peut rendre les tailles d'événement calculées impraticables.
- Lorsqu'un système non tempéré est tout de même sensible à la présence de vapeur (cas des systèmes hybrides), cette sensibilité a des effets d'autant plus importants que la taille de

l'événement est grande. Et cette influence introduit un facteur de surdimensionnement supplémentaire (en plus de l'incertitude sur la nature du régime d'écoulement à l'événement). Cette contribution peut même devenir prépondérante pour des systèmes chimiques très sensibles à la vaporisation à des faibles pressions maximales. En effet, la méthode DIERS pour les systèmes non tempérés n'inclut pas de bilan thermique.

- Une part, des fois non négligeable, du surdimensionnement observé vient du fait que l'essai en cellule ouverte surestime la vitesse maximale de production de gaz par rapport à un essai en maquette : une part du gaz produit en maquette est absorbée dans la phase liquide. Pour des systèmes proches du pur gassy ou faiblement sensibles à la vaporisation et dont on est certain du régime d'écoulement au turnaround, cela peut devenir la principale source de surdimensionnement si le calcul réalisé prend en compte l'écoulement réel.

Ces phénomènes d'absorption de gaz dans la phase liquide sont largement favorisés lors des essais en cellule fermée. En effet, nous avons pu vérifier que ces essais pouvaient diviser la vitesse maximale de production de gaz jusqu'à un facteur 9 par rapport à un essai en cellule ouverte. Et la conséquence directe est que le calcul des aires d'événements sur la base d'essai en cellule fermée peut donner lieu à des sous dimensionnements, malgré les nombreuses autres hypothèses majorantes. Cependant, les calculs d'événement avec les essais en cellule fermée sont les plus proches des résultats de la maquette (rapport maximum de 2,5 entre les deux, alors que nous avons jugé un facteur 10 acceptable avec les essais en cellule ouverte). Cela signifie que dans l'absolu, l'essai en cellule fermée reflète mieux le comportement d'un réacteur en emballement (haute pression essentiellement de gaz d'où les phénomènes d'absorption). En effet, en cellule ouverte sous pression, le ciel gazeux est essentiellement composé d'inertes introduits. Alors que lors des essais en cellule fermée et en maquette, les phases gaz sont plus similaires. Mais d'un point de vue strictement sécurité, les essais en cellule fermée demeurent dangereux.

Sur la base de ces éléments, nous avons réussi à justifier l'origine du surdimensionnement des méthodes DIERS et ce même avec le système HPOC dans le butyrate pour lequel il restait des facteurs inexplicables.

Perspectives.

Nous avons démontré que les principales sources de surdimensionnement des méthodes DIERS pour les systèmes hybrides non tempérés étaient la non prise en compte des effets thermiques dus à la présence de vapeur et des phénomènes d'absorption de gaz dans la phase liquide qui s'initient dans les réacteurs sous pression. Une étude visant à déterminer une méthode analytique de type DIERS et qui prenne compte de ces deux effets pourrait permettre d'améliorer le dimensionnement des événements pour ces méthodes. Pouvoir prédire avec le plus de précision possible les régimes d'écoulement à l'événement est une autre piste qui peut permettre d'améliorer les prévisions des méthodes DIERS elles-mêmes. Cela éviterait de considérer un réacteur homogène et un écoulement diphasique homogène lorsque ces régimes sont peu probables.

Pour poursuivre la validation de la maquette en similitude, une comparaison de nos résultats avec des essais pilotes à plus grande échelle est souhaitable. Ceci était prévu au début de cette étude, mais n'a pas pu être réalisé. Cette comparaison pourra également permettre l'étude de l'évolution des régimes d'écoulement à l'événement selon la taille des réacteurs. Au niveau du laboratoire, la maquette utilise encore deux logiciels d'acquisition des données (VSP pour les données amont, Labview pour les données aval). Cela peut occasionner des erreurs surtout lorsqu'on cherche à étudier un point spécifique : la synchronisation des deux enregistrements n'est pas toujours facile. Une autre piste d'évolution de la maquette serait de la tester maintenant avec des systèmes purement vapogènes afin de voir si les phénomènes de déperdition thermique que nous craignons toujours deviennent décelables. La maquette peut également être utilisée pour d'autres applications. Elle a notamment été mise à profit avec succès pour l'étude et le dimensionnement d'installations aval (stage Master II réalisé par V. Perrot, septembre 2008, dont le mémoire est disponible dans notre laboratoire).

Quant à l'étude des cinétiques de décomposition des peroxydes, les essais calorimétriques que nous avons réalisés peuvent permettre d'évaluer les modèles existants. Nous avons essayé de le faire brièvement à travers le calcul de la chaleur de réaction et des énergies d'activation et les résultats sont plutôt en accord avec la littérature. Mais une étude plus poussée peut permettre d'évaluer plus de paramètres (décomposition auto catalytique ou de type Arrhenius, facteur pré exponentiel, temps de demi-vie...).

Nous avons également montré que les emballements que nous avons étudiés donnent lieu à des vitesses de montée en température tellement fortes que le système de régulation thermique du VSP n'arrive pas à suivre. Une solution technique est proposée par le constructeur (Dual Zone). Il pourrait être intéressant d'évaluer son efficacité.

Références bibliographiques.

- Chen K-Y., Wu S-H., Wang Y-W., Shu C-M.,** *Runaway reaction and thermal hazards simulation of cumene hydroperoxide by DSC*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries 21 pp. 101-109, 2008.
- Creed M.J, Fauske H.K,** *An easy, Inexpensived Approach to the DIERS Procedure*, Chemical engineering Progress, pp. 45-49, Mars 1990.
- Daubert T.E., Danner R.P., Sibul H.M., Stebbins C.S.,** *Physical & Thermodynamical Properties of Pure Chemicals Data Compilation*, Design Institute for Physical Property Data (DIPPD) of the American Institute of Chemical Engineer.
- de Groot Jan J., Dick (th.) M. Groothuizen & Jaap Verhoeff,** *Safety Aspects of Organic Peroxides in Bulk Tanks*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1981, 20, 131-138.
- de Groot J.J., Groothuizen Th.M., Verhoeff J.** *Relief Venting of Thermal Explosions*, Akzo Chemie-Research Centre Deventer and Prins Maurits Laboratorium-TNO, The Netherlands.
- Ethells J., Wilday J. [1],** *Workbook for chemical reactor relief system sizing*, HSE Books, 1998. [aussi noté 1998(a)]
- Ethells J.C., Snee T.J, Wilday A.J [2],** *Relief System Sizing for Exothermic Runaway: The UK HSE Strategy*, Health and Safety Executive, Health and Safety Laboratory, U.K, March 1998.[aussi noté 1998(b)]
- Fauske & Associates Inc. (FAI),** Extrait du Manuel d'utilisation RSST, pages 6-1 à 6-22.
- Fauske H.K.,** *Revisiting DIERS two- phase methodology for reactive and non reactive systems twenty years later*, Process Safety Progress, Vol.25 n° 3, pp. 180-18 (2006).
- Fauske H.K,** *Revisiting DIERS Two-Phase Methodology for Reactive Systems Twenty years Later*, Fauske & Associates , LLC, 2005.
- Fauske H.K,** *Properly size vents for nonreactive and reactive chemicals*, Chemical Engineering Progress, pp. 17-29, Février 2000.
- Fauske H.K.,** *Emergency Relief System (ERS) Design*, Process Safety, CEP août 1985.
- Fauske H.K., Grolmes M.A., Henry R.E.,** *Emergency Relief Systems – Sizing and Scale-up. A practical ans safe, but not overly conservative, sizing method is detailed*, Plant/Operations Progress, Vol. 2, n°1, January 1983, pp. 27-30.
- Fisher H.G, Muller A.R, Forrest H.S, Noronha J.A, Grossel S.S, Shaw D.A, Tilley B.J,** *Emergency Relief System Design Using DIERS Technology – The DIERS Project Manual*. AICHE, 1992.
- Friedel L, Korfmann S,** *Predictive accuracy of simplified vent area sizing methods for the case of thermal runaway reactions*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol. 13 pp. 125-152, 2000.
- Grolmes M.A., Leung J.C., Fauske H.K.,** *Large-Scale Experiments of Emergency Relief Systems*, Process Safety, CEP August 1985.
- Gustin J.L [1],** *Management des risques chimiques Explosion en phase condensée* Techniques de l'Ingénieur, dossier SE 5 040.
- Gustin J.L [2],** *Calcul d'événements : méthodes du DIERS Systèmes à forte pression de vapeur*, Les Techniques

de l'Ingénieur, dossier SE 5 041.

Gustin J.L [3], *Calcul d'événements : méthodes du DIERS, Gassy Reactions*, Les Techniques de l'Ingénieur, dossier SE 5 042.

Hare et Adams, *Evaluation of the UN vent sizing method for organic peroxide portable tanks*, Symposium series N°. 148, IChemE 2001.

Hou H.Y., Liao T.S Duh Y.S, Shu C.M., *Thermal hazard studies for dicumyl peroxide by DSC and TAM*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 83 (2006) 1, 167-171.

Idelchik I.E., *Hand book of hydraulic resistance*, 3rd edition, Chapter four.

Laurent A., *Sécurité des procédés chimiques : Connaissances de base et méthode d'analyse de risques*, TEC & DOC Lavoisier, 2003.

Leung J.C., *Chemical Process Relief Design Seminar*, Ecole des Mines de Saint-Etienne (France), 2003.

Leung J.C., *Simplified Vent Sizing Methods Incorporating Two-phase Flow*, Leung Inc., 1521 Evergreen Lane, Darien, IL 60531, Int. Symp. On Runaway Reactions and Pressure Relief Design, August, 1995 / Boston, MA.

Leung J.C., *Venting of Runaway Reactions with Gas Generation*, AIChE Journal, Vol. 38, N° 5, May 1992.

Leung J.C., Fauske H.K., *Runaway System Characterisation and Vent Sizing Based on DIERS Methodology*, Plant Oper Prog, Vol.6 n°2, pp.77-83, 1987.

Leung J.C *Simplified Vent Sizing Equations for Emergency Relief Requirements in Reactors and Storage Vessels*, AIChE Journal, October 1986, vol. 32 N° 10 (**Leung 1986a**).

Leung J.C *A Generalized Correlation for One-component Homogeneous Equilibrium Flashing Choked Flow*, Fauske and Associates, Inc. Reprinted from AIChE Journal, October 1986 (**Leung 1986b**).

Li X-R., Koseki H., *Hazard evaluation of self-decomposition materials by the combination of pressure and heat flux measurements*, Thermochimica Acta, 423 pp. 77-82, 2004.

Librovich B.V., Nowakowski A.F., Rovetta A., *chemical kinetics model for decomposition of Trigonox 21 S*, Chemical Engineering Journal 131 p.113-121, 2007.

Marco E., Peña J.A., Santamaria J., *Early detection of runaway reactions in systems with gas evolution using on-line mass spectrometry*, Chemical Engineering Science, Vol.52 N° 18 pp. 3107-3115, 1997.

Marco E., Cuartielles S., Peña J.A., Santamaria J., *Simulation of the decomposition of di-cumyl peroxide in an ARSST unit*, Thermochimica Acta 362 (2000) 49-58.

Minko W., Bigot J.P., *Installation « en similitude – Maquette 0.1 L », méthode de dimensionnement des événements pour les systèmes non tempérés, améliorations techniques à l'installation Synthèse des modifications*, Commande INERIS à ARMINES, Janvier 2007.

Minko W., Bigot J.P., *Installation « en similitude » - Maquette 0.1 L – Mesure du volume de gaz traversant l'événement de sécurité*, Commande INERIS à ARMINES n° CNS 0070212 du 24-01-2006, Octobre 2006.

Noguera C. *Dimensionnement d'événements Calorimètre VSP2 Utilisation – adiabaticité – limites – sensibilité aux conditions initiales Anhydride acétique + méthanol DTBP (n-dodécane)*, Rapport de stage de Master, Juillet 2005.

- Panday P.**, *Transfert en changement de phase Condensation en situations particulières*, Les Techniques de l'Ingénieur, dossier BE 8 239 pp.1-13.
- Poteet III C.S., Banks M.L.** *An Example of a Test Method for Vent Sizing – OPPSD/SPI Methodology*, Process Safety Progress, Vol. 21 N° 2, pp. 85-96, juin 2002
- Serin J.** *Robinetterie industrielle*, Les Techniques de l'Ingénieur, BM 6 900 – 1-27
- Singh J.**, *Vent Sizing for Gas-generating Runaway Reactions*, J. Loss Prev. Process Ind., 1994, Volume 7, Number 6 pp 481-491.
- Snee T.J. et al.** *Venting of a runaway organic peroxide decomposition in viscous solvents on pilot scale*, Process Safety Progress (Vol.25, N°.3), septembre 2006.
- Tangren R.F, Dodge C.H, Seifert H.S,** *Compressibility Effects in Two-Phase Flow*, Journal of Applied Physics, Volume 20, Number 7, July 1949, pp. 637-645.
- Testa D.** *Vent Sizing for non tempered (“gassy” or “hybrid”) systems: Influence of vented mass on vent size. Development of an experimental set-up for both ‘similitude sizing’ and vented mass measurement”*, Commande INERIS à ARMINES n° 0060144 du 17-01-2005), décembre 2005.
- United Nations**, *Recommendations on the transport of dangerous goods Manual of Tests and Criteria*, 4th Edition, New York and Geneva, 2003.
- Véchet L., Bigot J.P, Testa D., Kazmierczak M., Vicot P.,** *Runaway reaction of non-tempered chemical systems: Development of a similarity vent-sizing tool at laboratory scale*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries 21 (2008) 359–366.
- Véchet L.**, *Sécurité des procédés Emballément de réaction Dimensionnement des événements de sécurité pour systèmes gassy ou hybrides non tempérés : outil, expériences et modèle*, Thèse de doctorat soutenue en décembre 2006, Ecole des Mines de Saint Etienne (EMSE).
- Véchet L., Bigot J.P.,** *Dimensionnement d'événements pour les systèmes non tempérés (gazogènes ou hybrides) : Changement d'échelle Validité du critère $A/V = cste$* , Communication interne EMSE – INERIS, Août 2005.
- Wilday J., Singh J., Cliffe K.,** *Development of a Dynamic Model for Pressure Relief of Gas generating chemical Reactions*, IChemE Symposium Series No.141 1997, pp. 523-536.
- Wu K.W et al.** *Thermal phenomena studies for dicumyl peroxide at various concentrations by DSC*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 83 (2006) 1, 41-44.
- Wu S-H et al.** *Evaluation of runaway reaction for dicumyl peroxide in a batch reactor by DSC and VSP*, to article in press, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, accepted date 4 august 2008.
- Sites Internet :**
- Encyclopédie en ligne Wikipedia <http://fr.wikipedia.org>
- www.akzonobel.com
- www.chemexper.com
- www.equilabo.com/HEL.html
- www.techniques-ingerieur.fr
- www.sigmaaldrich.com

ANNEXES

Tableau des Annexes.

Annexe I : Synthèse des résultats expérimentaux.....	3 -
I.A Essais avec la solution tBPEH 30 % en masse dans le n-dodécane.	3 -
I.A.1 tBPEH 30 % en masse dans le n-dodécane : essais en cellule fermée.....	3 -
I.A.2 tBPEH 30 % en masse dans le n-dodécane : essais en cellule ouverte.....	4 -
I.A.3 tBPEH 30 % en masse dans le n-dodécane : essais en maquette fermée.	5 -
I.A.4 tBPEH 30 % en masse dans le n-dodécane : essais en maquette.....	6 -
I.B Essais avec la solution de tBPEH 25 % en masse dans le xylène.	7 -
I.B.1 Solution de tBPEH 25 % en masse dans le xylène : essais en cellule fermée.	7 -
I.B.2 Solution de tBPEH 25 % en masse dans le xylène : essais en cellule ouverte.	8 -
I.B.3 Solution de tBPEH 25 % en masse dans le xylène : essais en maquette fermée.....	9 -
I.B.4 Solution de tBPEH 25 % en masse dans le xylène : essais en maquette 0,1 L.....	10 -
I.C Essais avec la solution de DCP 30 % en masse dans le butyrate.....	14 -
I.C.1 Solution de DCP 30 % en masse dans le butyrate : essais en cellule fermée.	14 -
I.C.2 Solution de DCP 30 % en masse dans le butyrate : essais en cellule ouverte.	15 -
I.C.3 Solution de DCP 30 % en masse dans le butyrate : essais en maquette 0,1 L.	16 -
I.D Essais avec la solution de DCP 40 % en masse dans le butyrate.....	17 -
I.D.1 Solution de DCP 40 % en masse dans le butyrate : essais en cellule fermée.	17 -
I.D.2 Solution de DCP 40 % en masse dans le butyrate : essais en cellule ouverte.	18 -
I.D.3 Solution de DCP 40 % en masse dans le butyrate : essais en maquette fermée.....	19 -
I.D.4 Solution de DCP 40 % en masse dans le butyrate : essais en maquette.	20 -
I.E Essais avec la solution de DCP 40 % en masse dans le xylène.....	28 -
I.E.1 Solution de DCP 40 % en masse dans le xylène : essais en cellule fermée.	28 -
I.E.2 Solution de DCP 40 % en masse dans le xylène : essais en cellule ouverte.	29 -
I.E.3 Solution de DCP 40 % en masse dans le xylène : essais en maquette fermée.....	30 -
I.E.4 Solution de DCP 40 % en masse dans le xylène : essais en maquette.	31 -
I.F Essais avec la solution de DCP 40 % en masse dans n-dodécane.....	37 -
I.F.1 Solution de DCP 40 % en masse dans n-dodécane : essais en cellule fermée.	37 -
I.F.2 Solution de DCP 40 % en masse dans n-dodécane : essais en maquette fermée.....	38 -
Annexe II : Calcul des événements selon la méthodologie DIERS – Synthèse des résultats.....	39 -
Annexe III : Détermination graphique des énergies d'activation à partir des essais calorimétriques.	47 -
Annexe IV : Diagrammes de décision à partir des essais calorimétriques.	48 -
Annexe V : Méthode de Calcul de Level-Swell.....	50 -
Annexe VI : Méthode de Calcul des pressions de vapeur saturantes des solvants purs et des solutions.	54 -

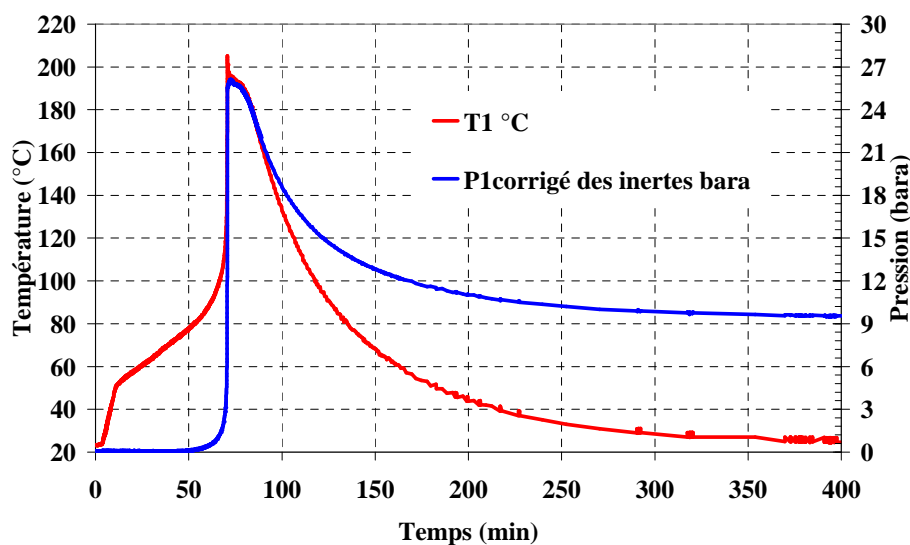
Annexe I : Synthèse des résultats expérimentaux.

I.A Essais avec la solution tBPEH 30 % en masse dans le n-dodécane.

I.A.1 tBPEH 30 % en masse dans le n-dodécane : essais en cellule fermée.

Conditions opératoires		Résultats	
$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$		$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$	
Titre massique	30 % kg/kg	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max}$	21,7 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$
Taux de remplissage	50 %	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$	8,4 bar/s
Masse initiale	46,4 g	T_{\max}	205 $^{\circ}\text{C}$
T_0	50 $^{\circ}\text{C}$	P^1_{\max}	26,0 bar
Masse après l'essai	42,73 g	P_{end}	10,4 bar
		ΔT_r	110,5 $^{\circ}\text{C}$

Tableau 1 : Décomposition du mélange tBPEH 30 % dans le n-dodécane – Principaux résultats des essais en cellule fermée.



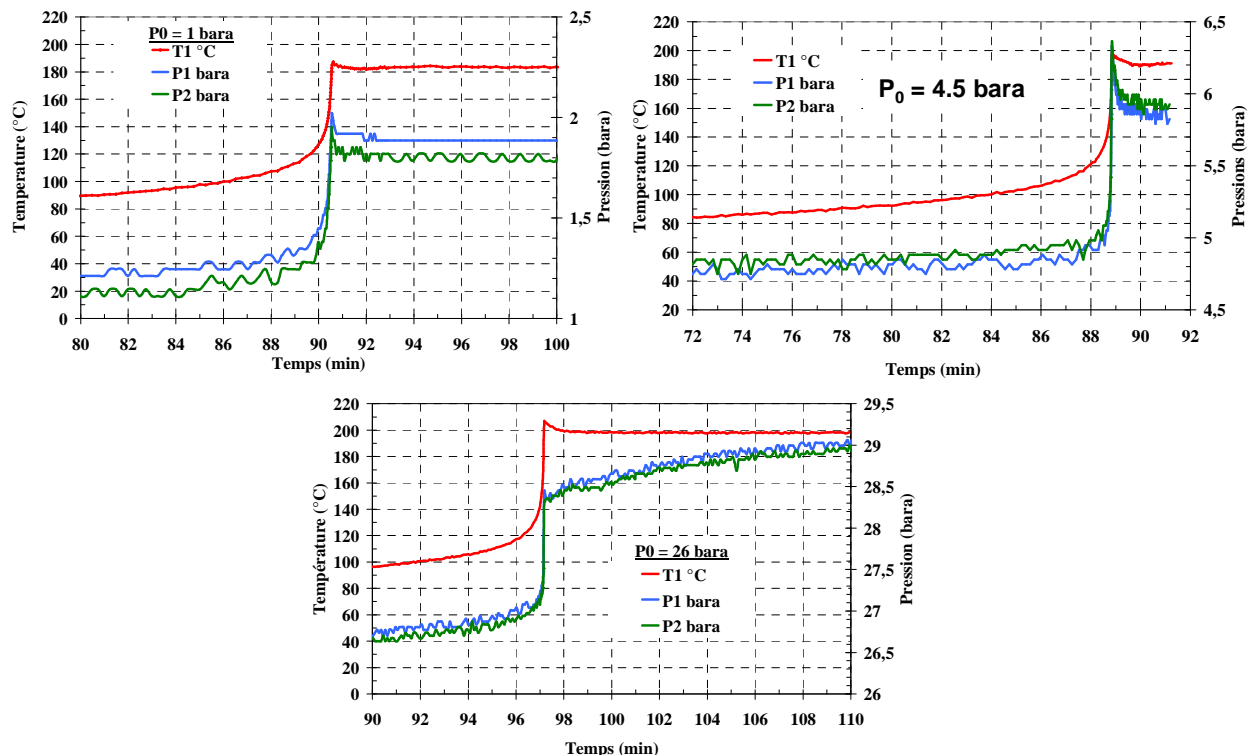
Décomposition du mélange tBPEH 30 % dans le n-dodécane – Evolution de la température et de la pression dans le temps – Essai en cellule fermée.

¹ Pression corrigée de la pression des inerts à T_{\max} .

I.A.2 tBPEH 30 % en masse dans le n-dodécane : essais en cellule ouverte.

Solution	tBPEH à 30 % dans du n-dodécane Simulation incendie		
Pression initiale (bar)	1,01	4,60	25,76
Taux de remplissage	70%	70%	70%
Masse des réactifs (g)	64,45	64,49	64,53
Masse restante après l'essai (g)	24,12	27,62	50,14
(dT/dt) _{max} (°C/s)	6	18,9	19,03
(dP/dt) _{max} (bar/s)	0,06	0,54	0,77
T _{max} (°C)	182	198,8	206,94
P _{max} (bar)	1,91	6,33	28,48
P _{end} (bar)	1,4	4,8	25,9
(ΔT) _r (°C)	90,9	107,4	115,9

Décomposition du mélange tBPEH 30 % dans le n-dodécane – Principaux résultats des essais en cellule ouverte.



Décomposition du mélange tBPEH 30 % dans le n-dodécane – Evolution de la température et de la pression dans le temps – Essai en cellule ouverte.

I.A.3 tBPEH 30 % en masse dans le n-dodécane : essais en maquette fermée.

Conditions opératoires			Résultats		
	$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$	$\dot{T}_{ext} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$		$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$	$\dot{T}_{ext} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$
Concentration (kg/kg)	25 %	25 %	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max}$	22,6 ($^{\circ}\text{C/s}$)	15,3 ($^{\circ}\text{C/s}$)
Taux de remplissage	50 %	50 %	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$	8,6 (bar/s)	5,3 (bar/s)
Masse initiale (g)	48,4	54,4	T_{\max}	205,7 ($^{\circ}\text{C}$)	201,3 ($^{\circ}\text{C}$)
T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	80,0	80,0	P_{\max}^I	24,1 (bara)	23,9 (bar)
Masse restante après l'essai (g)	44,4	49,4	P_{end}	9,0 (bara)	9,1 (bar)
			ΔT_r	113,7 ($^{\circ}\text{C}$)	119,3 ($^{\circ}\text{C}$)

Tableau 2: Test en maquette fermée sur le mélange tBPEH 25 % dans le xylène – principaux résultats

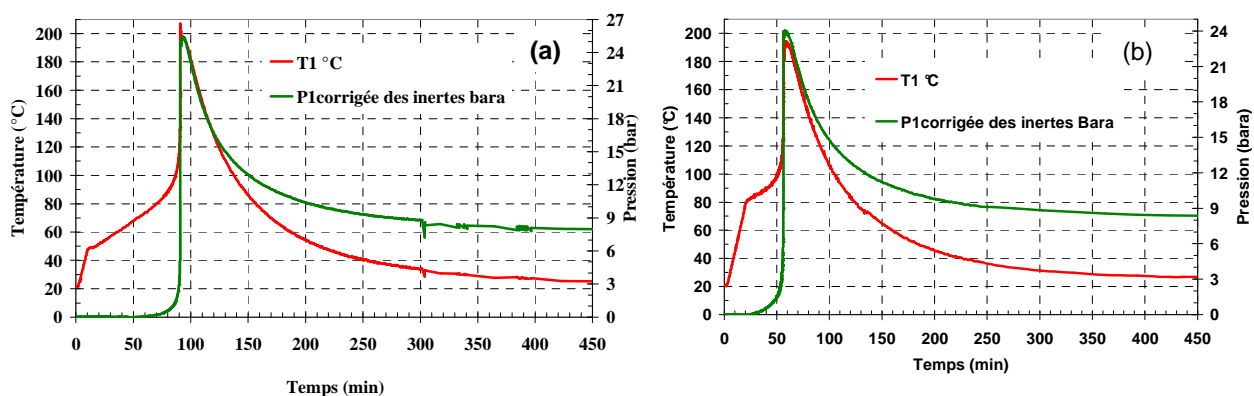
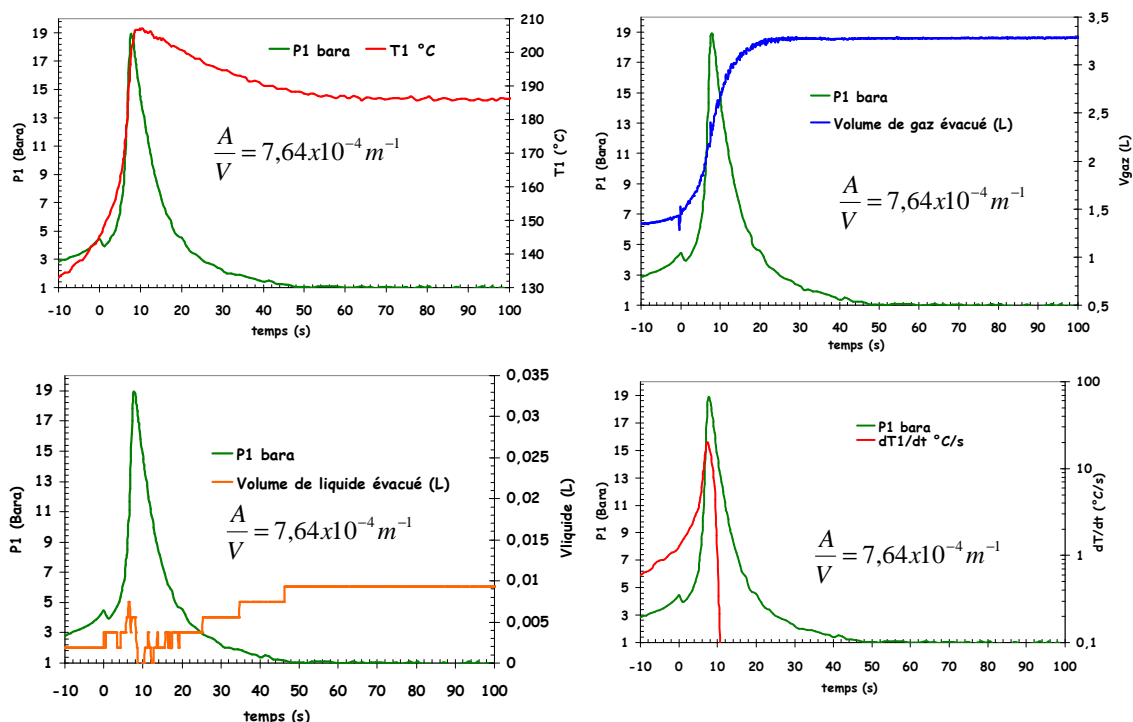


Figure 1 : Test en maquette fermée sur le mélange tBPEH 25 % dans le xylène – T(t) et P(t)

I.A.4 tBPEH 30 % en masse dans le n-dodécane : essais en maquette.

Un seul essai maquette a été réalisé sur le mélange tBPEH 30 % dans n-dodécane (test A). La figure suivante donne l'évolution dans le temps des données enregistrées. Le temps 0 correspond à l'ouverture de l'évent. Nous représentons juste l'évolution de l'ouverture de l'évent à la fin du blowdown.



Résultats du test maquette sur le mélange tBPEH 30 % dans le dodécane.

Données dans la cellule :

Nom	τ_0	V (m ₃)	Orifice événement	Ligne de respiration	m ₀ (kg)	Pmax (bara)	Tmax (°C)	Tset (°C)	T _{Pmax} (°C)	At (s)	ATr (°C)	(dT/dt) _{max} (°C/s)	(dP/dt) _{max} (Bar/s)	Ref VSP
			A/V équivalent (m ⁻¹)	A/V équivalent (m ⁻¹)										
A	70 %	115x10 ⁻⁶	E014	SS-VH 3 tours	64.45x10 ⁻³	18.8	206.7	145.3	200	8.1	116.7	19.8	7.9	T05210700
			7.64x10 ⁻⁴	1.52x10 ⁻⁴										

Données aval :

Nom	τ_0	V (m ₃)	Orifice événement	Ligne de respiration	m ₀ (kg)	(Δm/m ₀) Pmax	(Δm/m ₀) total	Volume de gaz évacué à Pmax (L)	Volume total de gaz évacué à Pmax (L)	α _i à Pset (%) à Pmax (%)
			A/V équivalent (m ⁻¹)	A/V équivalent (m ⁻¹)		%	%			
A	70 %	115x10 ⁻⁶	E014	SS-VH 3 tours	64.45x10 ⁻³	4.5	11.4	2.4	3.3	100
			7.64x10 ⁻⁴	1.52x10 ⁻⁴						100

I.B Essais avec la solution de tBPEH 25 % en masse dans le xylène.

I.B.1 Solution de tBPEH 25 % en masse dans le xylène : essais en cellule fermée.

Conditions opératoires			Résultats		
	$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$	$\dot{T}_{ext} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$		$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$	$\dot{T}_{ext} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$
Titre massique	25 %	25 %	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max}$	18,4 $^{\circ}\text{C/s}$	15,3 ($^{\circ}\text{C/s}$)
Taux de remplissage	50 %	50 %	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$	8,3 bar/s	5,4 bar/s
Masse initiale	48,27 g	48,3 g	T_{\max}	205,0 $^{\circ}\text{C}$	200,5 $^{\circ}\text{C}$
T_0	50 $^{\circ}\text{C}$	80 $^{\circ}\text{C}$	P^I_{\max}	25,4 bara	24,5 bar
Masse après l'essai	44,63 g	44,1 g	P_{end}	8,8 bara	10,2 bar
			ΔT_r	114,0 $^{\circ}\text{C}$	118,8 $^{\circ}\text{C}$

Tableau 3 : Décomposition du mélange tBPEH25 % dans le xylène – Principaux résultats des essais en cellule fermée.

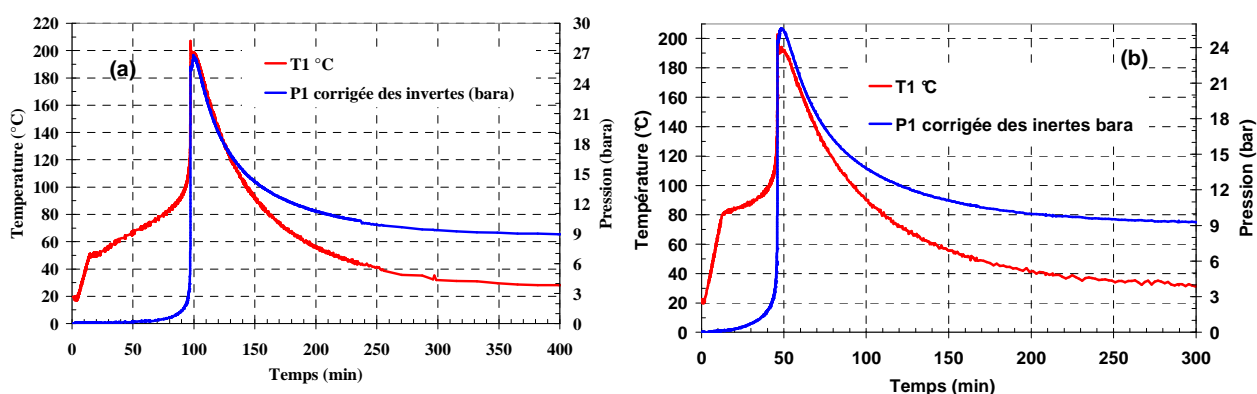


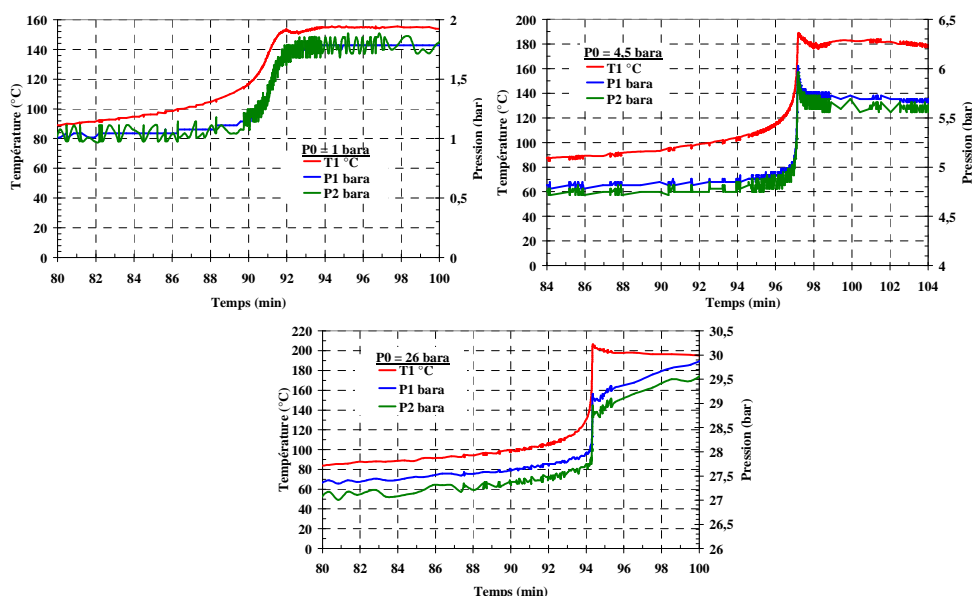
Figure 2 : Décomposition du mélange tBPEH 25 % dans le xylène – Evolution de la température et de la pression dans le temps – Essai en cellule fermée simulation incendie (a) et mode adiabatique (b).

I.B.2 Solution de tBPEH 25 % en masse dans le xylène : essais en cellule ouverte.

En cellule ouverte, le mélange tBPEH 25 % dans le xylène n'a subi des essais de décomposition que dans le scénario de simulation incendie. Les principaux résultats des essais sont représentés dans la figure et le tableau suivants.

Solution	tBPEH à 25 % dans du xylène Simulation incendie		
Pression initiale (bara)	1,01	4,6	26,1
Taux de remplissage	70%	70%	70%
Masse des réactifs (g)	67,58	67,61	67,61
Masse restante après l'essai (g)	21,06	25,28	55,62
(dT/dt) _{max} (°C/s)	0,534	8,2	22,1
(dP/dt) _{max} (bar/s)	0,009	0,230	0,700
T _{max} (°C)	151,24	186,4	205,2
P _{max} (bar)	1,78	6,02	29,21
P _{end} (bar)	1,5	5,0	26,4
(ΔT) _r (°C)	57,2	98,4	115,2
T _{m_{gaz},max}	140,9 °C	173,1 °C	189,1 °C

Tableau 4 : Décomposition du mélange tBPEH 25 % dans le xylène – Principaux résultats des essais en cellule ouverte.



Décomposition du mélange tBPEH 25 % dans le xylène – Evolution de la température et de la pression dans le temps – Essai en cellule ouverte

I.B.3 Solution de tBPEH 25 % en masse dans le xylène : essais en maquette fermée.

Conditions opératoires			Résultats		
	$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$	$\dot{T}_{ext} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$		$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$	$\dot{T}_{ext} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$
Concentration (kg/kg)	25 %	25 %	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max}$	22,6 ($^{\circ}\text{C/s}$)	15,3 ($^{\circ}\text{C/s}$)
Taux de remplissage	50 %	50 %	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$	8,6 (bar/s)	5,3 (bar/s)
Masse initiale (g)	48,4	54,4	T_{\max}	205,7 ($^{\circ}\text{C}$)	201,3 ($^{\circ}\text{C}$)
T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	80,0	80,0	P^1_{\max}	24,1 (bara)	23,9 (bar)
Masse restante après l'essai (g)	44,4	49,4	P_{end}	9,0 (bara)	9,1 (bar)
			ΔT_r	113,7 ($^{\circ}\text{C}$)	119,3 ($^{\circ}\text{C}$)

Tableau 5: Test en maquette fermée sur la solution tBPEH 25 % dans le xylène – principaux résultats.

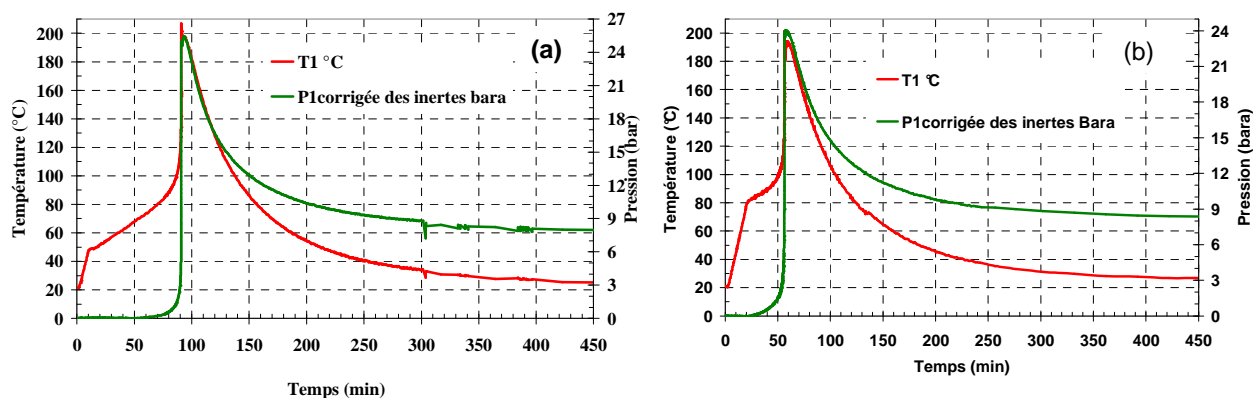


Figure 3 : Test en maquette fermée sur la solution tBPEH 25 % dans le xylène – T(t) et P(t)

I.B.4 Solution de tBPEH 25 % en masse dans le xylène : essais en maquette 0,1 L.

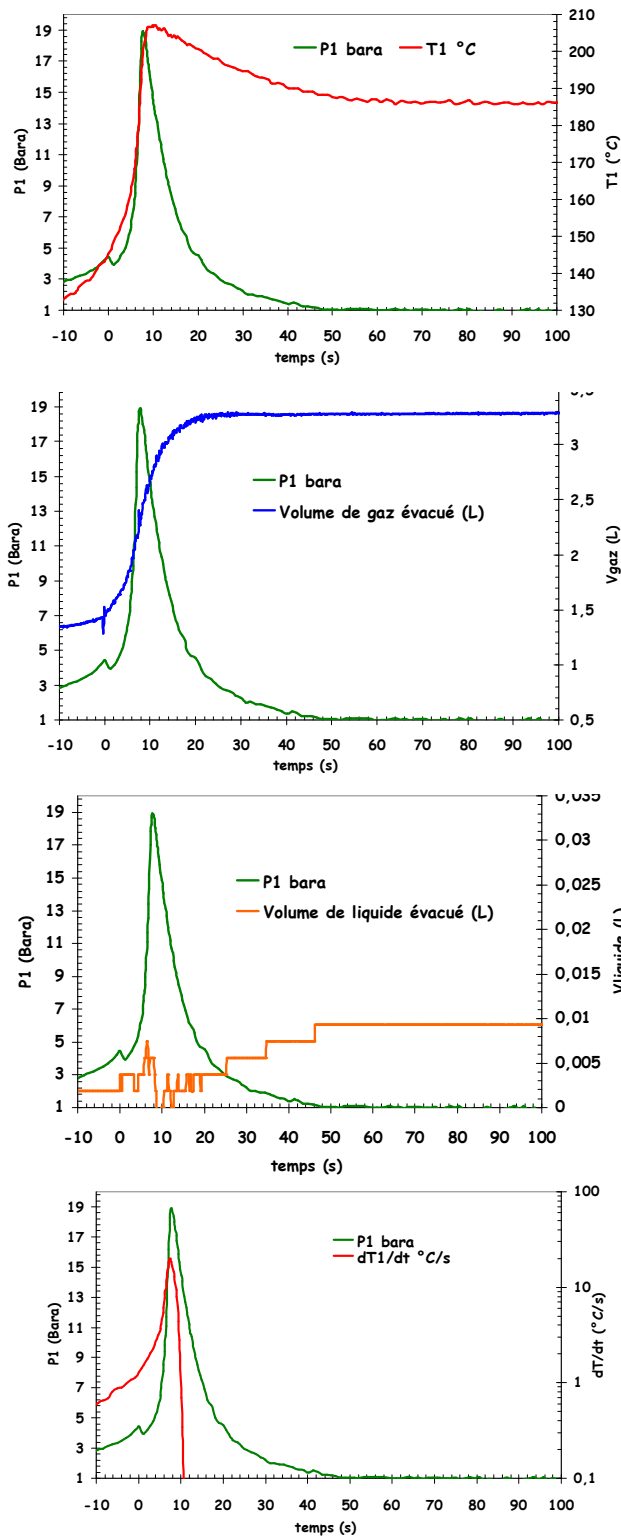
Données dans la cellule

Nom	τ_0	V (m ₃)	Event de sécurité	Ligne de respiration	m ₀ (kg)	Pmax (bara)	Tmax (°C)	Tset (°C)	T _{Pmax} (°C)	Δt (s)	ΔTr °C	(dT/dt) _{max} (°C/s)	(dP/dt) _{max} (Bar/s)	Ref VSP
			A/V équivalent (m ⁻¹)	A/V équivalent (m ⁻¹)										
D1	70 %	116x10 ⁻⁶	E014	1.04x10 ⁻⁴	71,2x10 ⁻³	19.8	205.3	133.5	199.2	16.74	120	20.6	8.2	T11160700
			7.64x10 ⁻⁴											
D2	70 %	124x10 ⁻⁶	E022	1.07 x10 ⁻⁴	76,4x10 ⁻³	15.9	203.4	134.6	198.2	17.62	117.4	18.82	6.2	T11190703
			1.35x10 ⁻³											
D3	70 %	124x10 ⁻⁶	E030	9.03x10 ⁻⁵	76,51x10 ⁻³	9.8	194.4	131.9	191.2	25.73	108.4	12	2.7	T11200702
			2.27x10 ⁻³											
D4	70 %	124x10 ⁻⁶	Ligne seule	1.07x10 ⁻⁴	76,51x10 ⁻³	9.5	194.5	131.7	190.5	20.0	108.5	12.85	2.4	T11220701
			2.6x10 ⁻³											

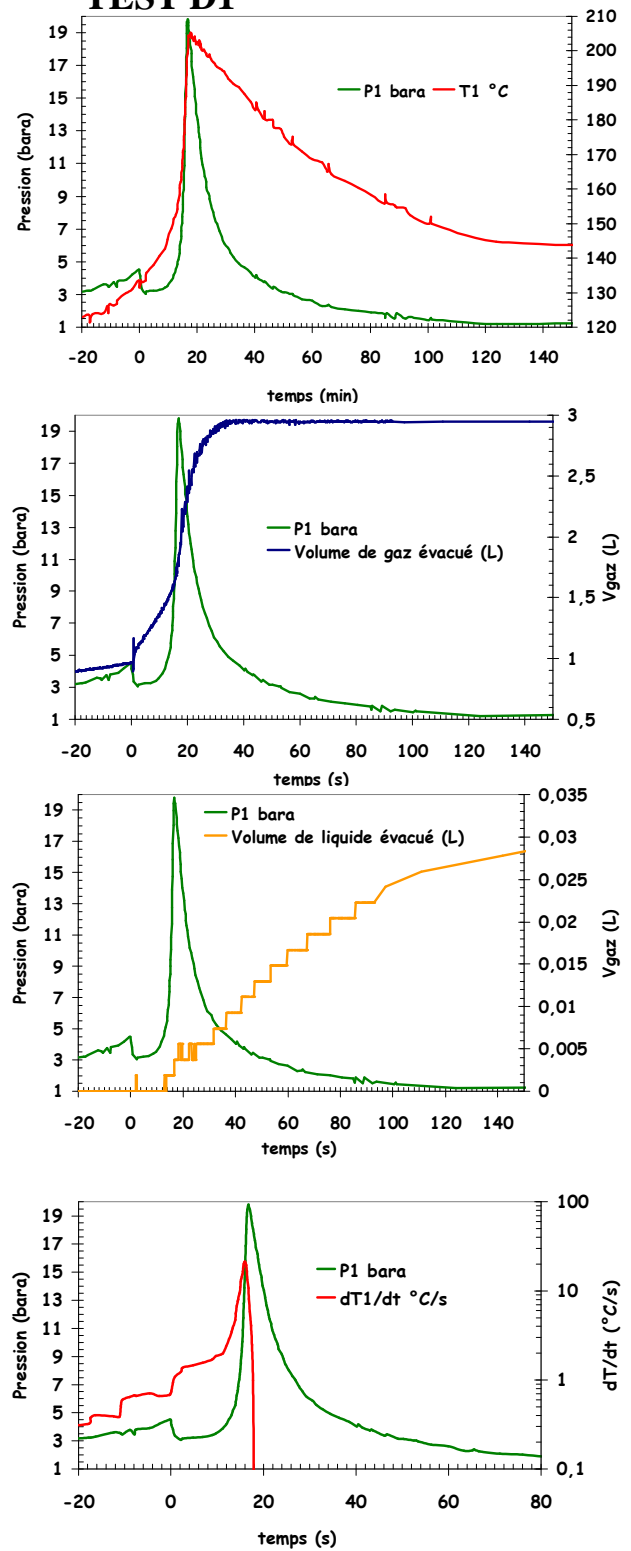
Données aval :

Nom	τ_0	V (m ₃)	Event de sécurité	Ligne de respiration	m ₀ (kg)	($\Delta m/m_0$) Pmax	($\Delta m/m_0$) total	Volume de gaz évacué à Pmax (L)	Volume total de gaz évacué à Pmax (L)	α_i à Pset (%)
			A/V équivalent (m ⁻¹)	A/V équivalent (m ⁻¹)		%	%			à Pmax (%)
D1	70 %	116x10 ⁻⁶	E014	1.04x10 ⁻⁴	71,2x10 ⁻³	6.5	42.5	1.9	2.4	100
			7.64x10 ⁻⁴							≤100
D2	70 %	124x10 ⁻⁶	E022	1.07 x10 ⁻⁴	76,4x10 ⁻³	10.7	36.3	2.9	3	≤100
			1.35x10 ⁻³							≤100
D3	70 %	124x10 ⁻⁶	E030	9.03x10 ⁻⁵	76,5x10 ⁻³	19.2	49.1	2.1	2.7	≤100
			2.27x10 ⁻³							≤100
D4	70 %	124x10 ⁻⁶	Ligne seule	1.07x10 ⁻⁴	76,5x10 ⁻³	25.6	61.9	2.4	2.7	≤100
			2.6x10 ⁻³							≤100

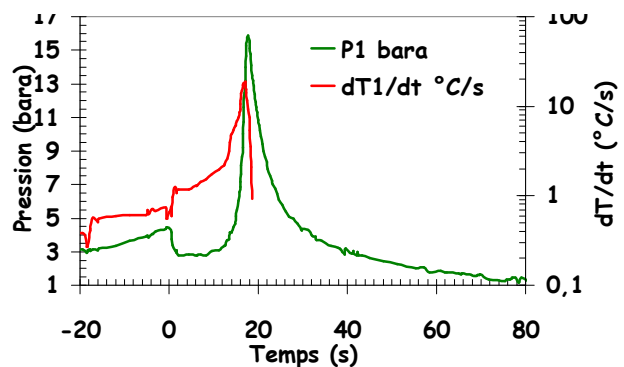
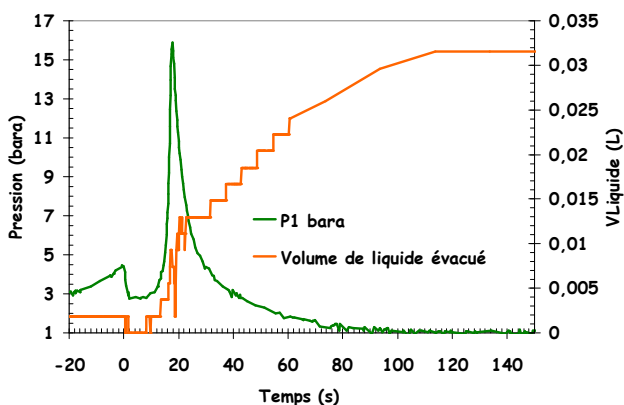
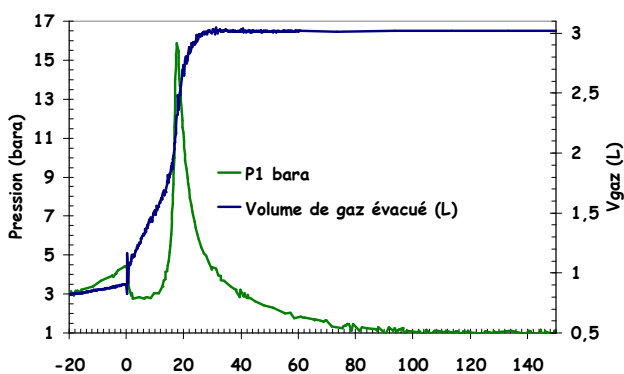
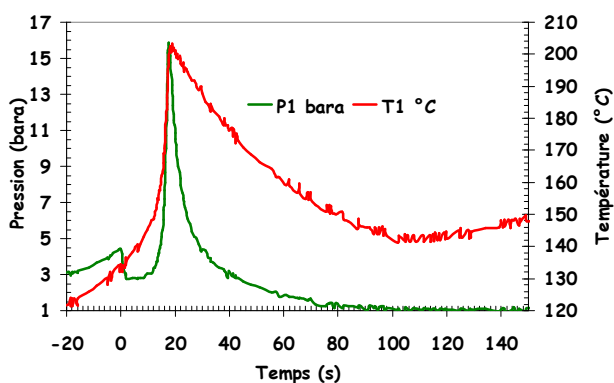
TEST A



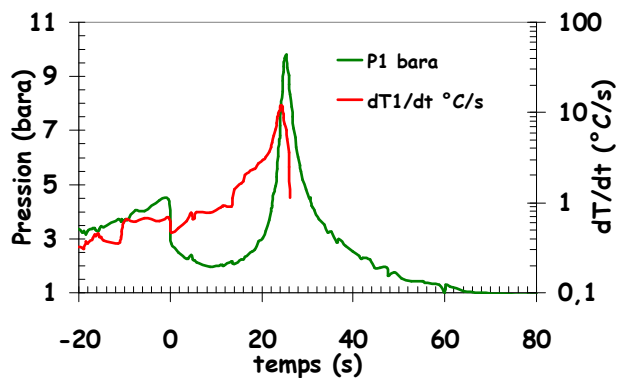
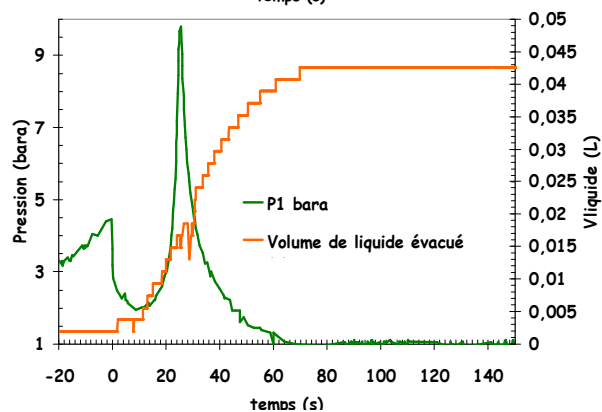
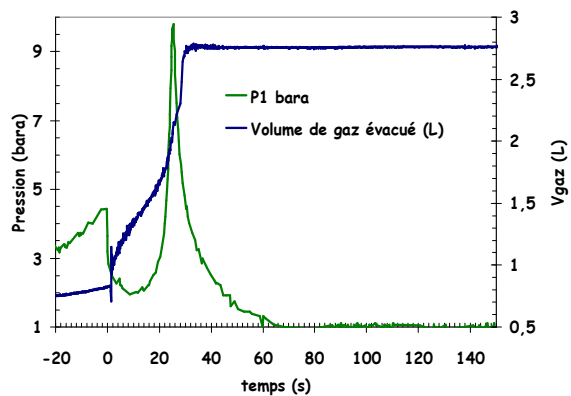
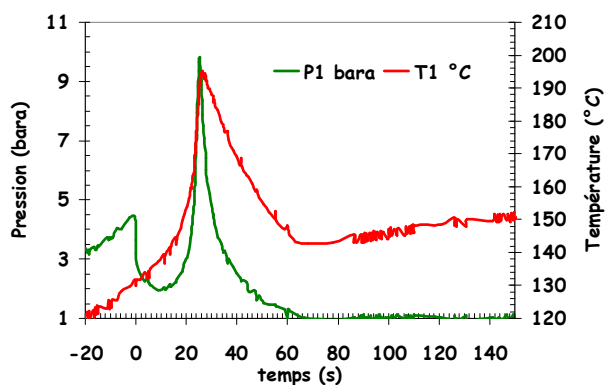
TEST D1



TEST D2

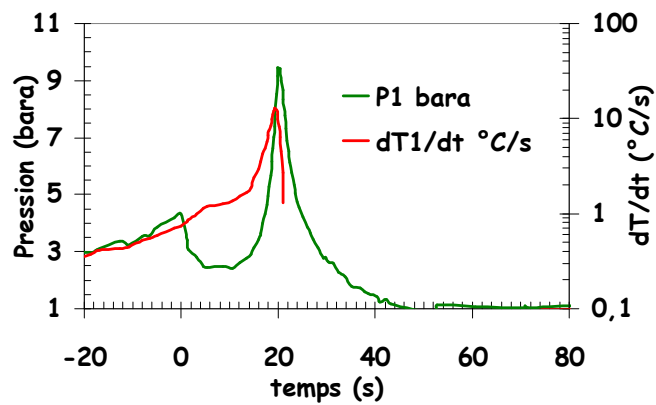
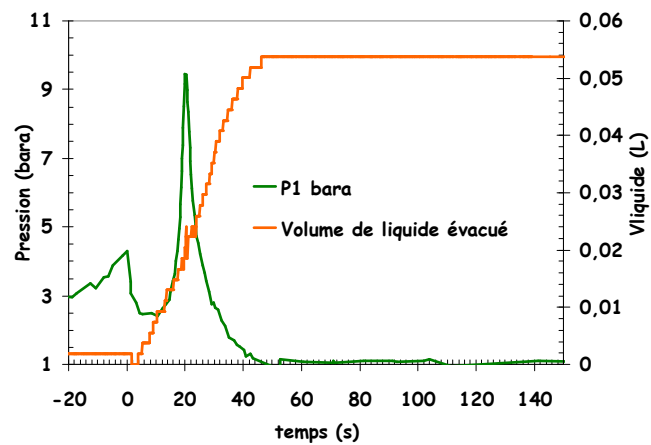
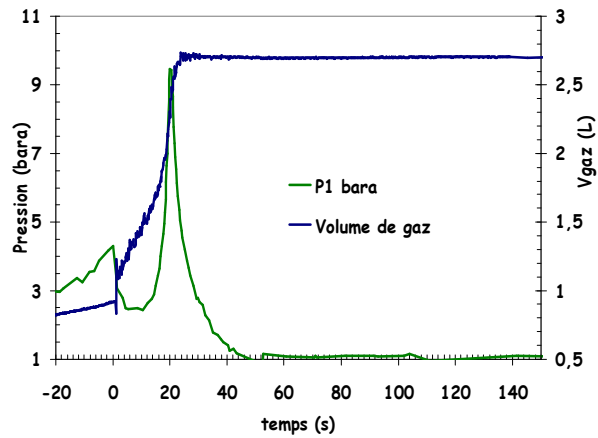
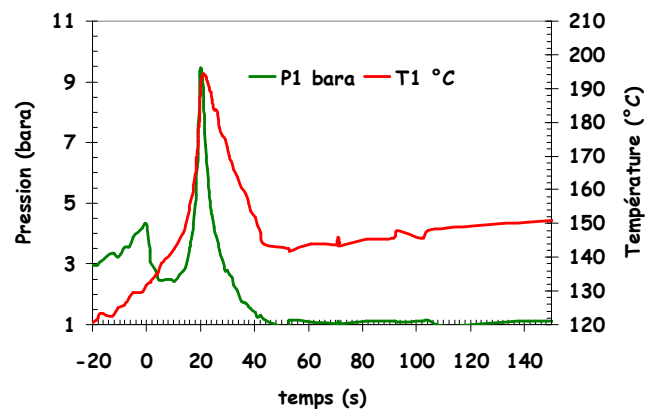


TEST D3



TEST D4

tBPEH

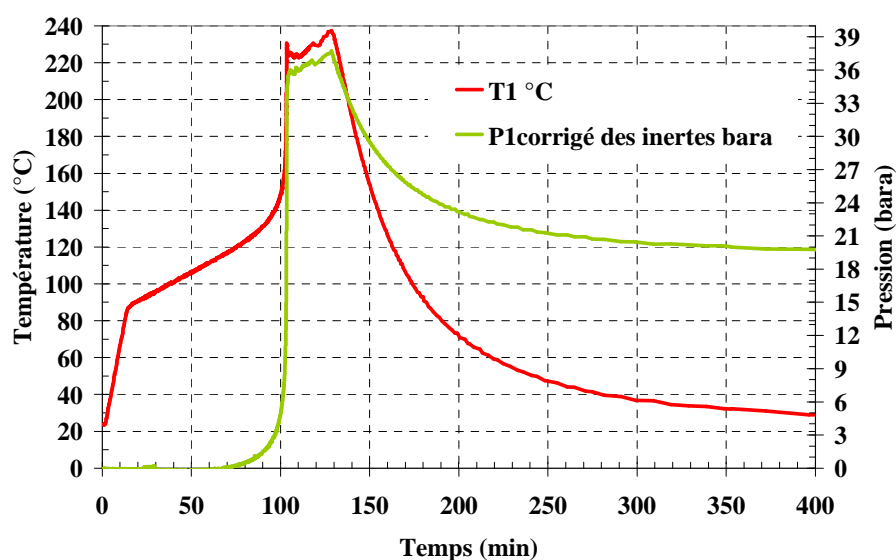


I.C Essais avec la solution de DCP 30 % en masse dans le butyrate.

I.C.1 Solution de DCP 30 % en masse dans le butyrate : essais en cellule fermée.

Conditions opératoires		Résultats	
$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$		$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$	
Titre massique	30 % kg/kg	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max}$	5,3 ($^{\circ}\text{C/s}$)
Taux de remplissage	50 %	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$	2,17 (bar/s)
Masse initiale	54,2 g	T_{\max}	230,0 $^{\circ}\text{C}$
T_0	85 $^{\circ}\text{C}$	P_{\max}^I	37,6 bar
Masse après l'essai	50,2 g	P_{end}	20,3 bar
		ΔT_r	92,2 $^{\circ}\text{C}$

Décomposition du mélange DCP 30 % dans le butyrate – Principaux résultats des essais en cellule fermée.

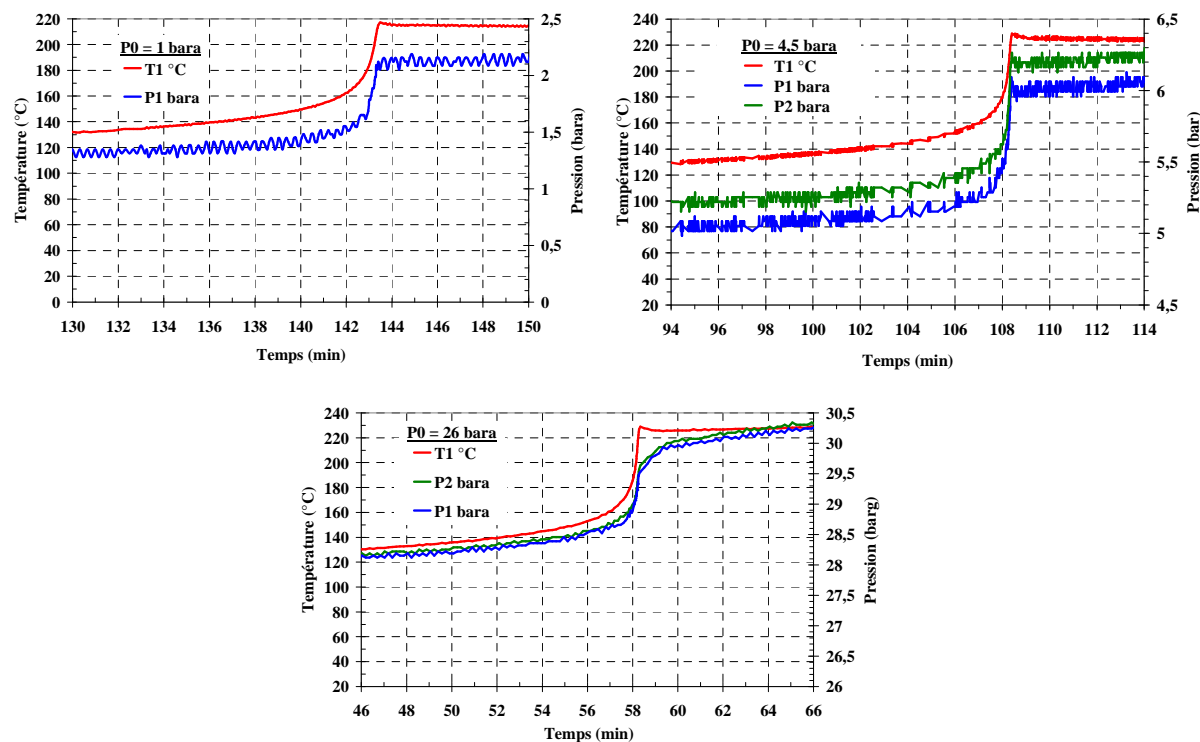


Décomposition du mélange DCP 30 % dans le butyrate – Evolution de la température et de la pression dans le temps – Essai en cellule fermée.

I.C.2 Solution de DCP 30 % en masse dans le butyrate : essais en cellule ouverte.

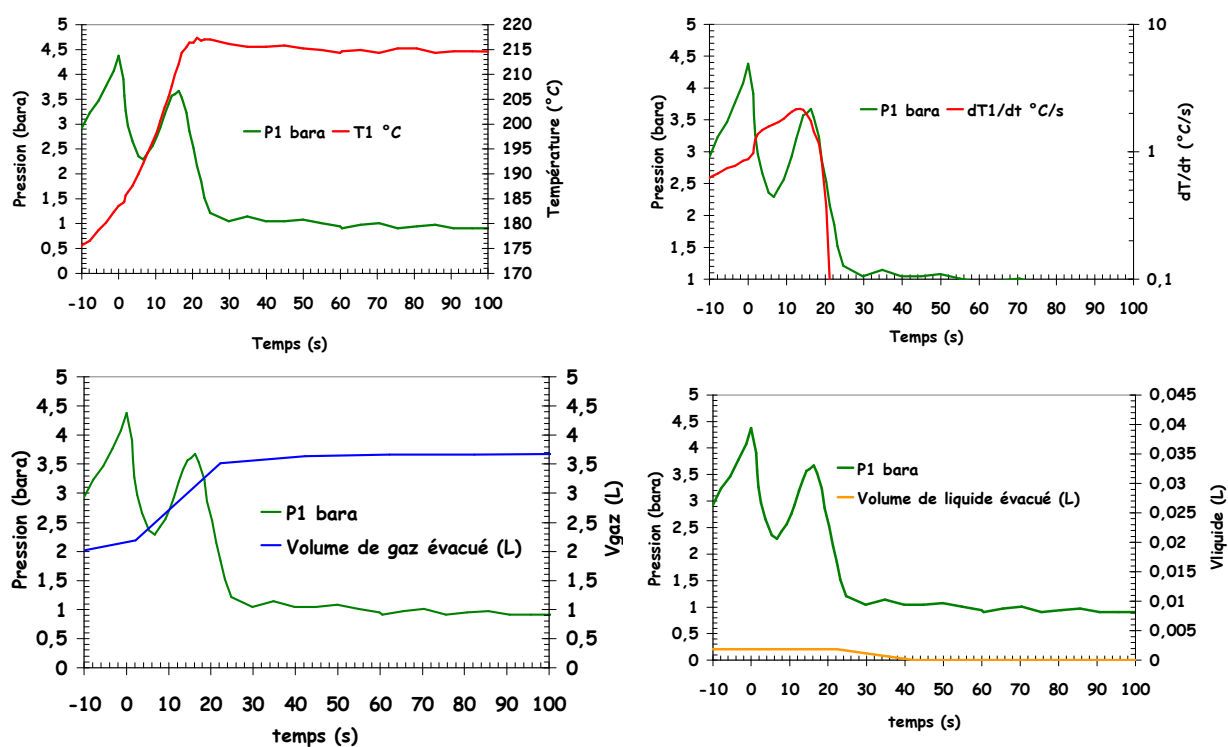
Solution	Peroxyde de dicumyl 30 % dans le butyrate. Tests en cellule ouverte		
Pression initiale (bara)	1,0	4,5	26,2
Taux de remplissage	70%	70%	70%
Masse des réactifs (g)	75,9	76,0	75,9
Masse restante après l'essai (g)	55,63	65,69	70,99
(dT/dt) _{max} (°C/s)	0,95	3,83	3,90
(dP/dt) _{max} (bar/s)	1,70E-02	7,05E-02	6,50E-02
T _{max} (°C)	214,3	228,5	228,0
P _{max} (bar)	2,1	6,1	29,9
P _{end} (bar)	1,6	5,1	26,5
(ΔT) _r (°C)	84,3	98,2	98,0

Décomposition du mélange DCP 30 % dans le butyrate – Principaux résultats des essais en cellule ouverte.



Décomposition du mélange DCP 30 % dans le butyrate – Evolution de la température et de la pression dans le temps – Essai en cellule ouverte

I.C.3 Solution de DCP 30 % en masse dans le butyrate : essais en maquette 0,1 L.



Essai maquette sur le mélange DCP 30 % dans le butyrate – Test B1

Données dans la cellule :

Nom	τ_0	V (m ³)	Orifice événement A/V équivalent (m ⁻¹)	Ligne de respiration A/V équivalent (m ⁻¹)	m_0 (kg)	Pmax (bara)	Tmax (°C)	Tset (°C)	T _P max (°C)	Δt (s)	ΔTr (°C)	(dT/dt) _{max} (°C/s)	(dP/dt) _{max} (Bar/s)	Référence VSP2
B1	70 %	116	E014 8.15*10 ⁻⁴	VH 3trs 1.91*10 ⁻⁴	0,0759	3.7	217	183.6	210	16.3	88	2.2	0.15	T08280701

Données aval :

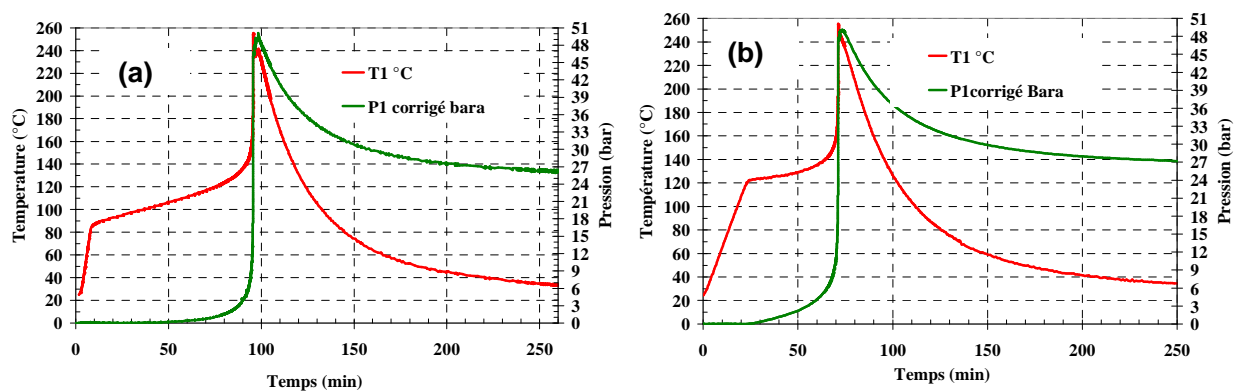
Nom	τ_0	V (m ³)	Orifice événement A/V équivalent (m ⁻¹)	Ligne de respiration A/V équivalent (m ⁻¹)	m_0 (kg)	(Δm/m ₀) Pmax %	(Δm/m ₀) total %	Volume de gaz évacué à Pmax (L)	Volume total de gaz évacué à Pmax (L)	α_i à Pset (%) à Pmax (%)
B1	70 %	116	E014 8.15*10 ⁻⁴	VH 3trs 1.91*10 ⁻⁴	0,0759	0	0	3	3.7	100 100

I.D Essais avec la solution de DCP 40 % en masse dans le butyrate.

I.D.1 Solution de DCP 40 % en masse dans le butyrate : essais en cellule fermée.

Conditions opératoires			Résultats		
	$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$	$\dot{T}_{ext} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$		$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$	$\dot{T}_{ext} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$
Titre massique	40 %	40 %	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max}$	24,7 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$	20,9 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$
Taux de remplissage	50 %	50 %	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$	10,6 bar/s	9,4 bar/s
Masse initiale	55,3 g	55,0	T_{\max}	253,0 $^{\circ}\text{C}$	253,8 $^{\circ}\text{C}$
T_0	85,0 $^{\circ}\text{C}$	120,0	P^I_{\max}	47,5 bar	47,2 bar
Masse après l'essai	51,2 g	51,2	P_{end}	26,0 bar	27,7 bar
			ΔT_r	126,4 $^{\circ}\text{C}$	129,8 $^{\circ}\text{C}$

Décomposition du mélange DCP 40 % dans le butyrate – Principaux résultats des essais en cellule fermée.



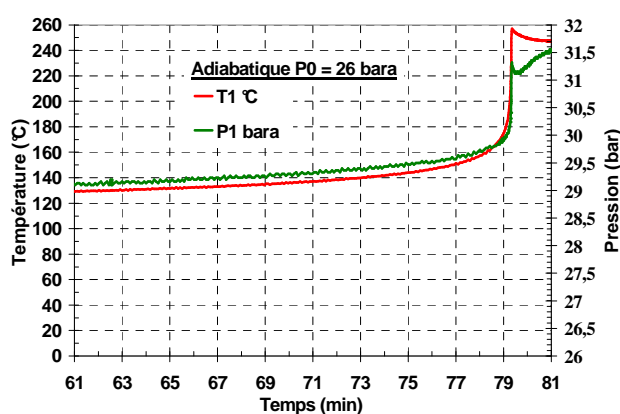
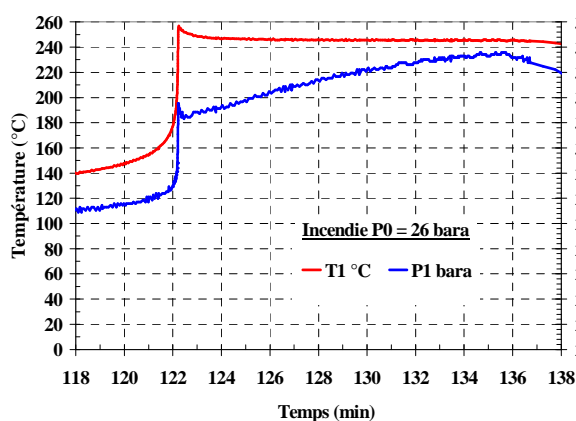
Décomposition du mélange DCP 40 % dans le butyrate – Evolution de la température et de la pression dans le temps – Essai en cellule fermée (a) simulation incendie et (b) mode adiabatique.

I.D.2 Solution de DCP 40 % en masse dans le butyrate : essais en cellule ouverte.

Solution	Peroxyde de dicumyl 40 % dans le butyrate. Tests en cellule ouverte $\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$		
Pression initiale (bara)	1,0	4,5	26,2
Taux de remplissage	70 %	70 %	70 %
Masse des réactifs (g)	77,0	77,2	77,0
Masse restante après l'essai (g)	13,5	31,1	64,0
(dT/dt)max ($^{\circ}\text{C/s}$)	10,2	20,1	26,5
(dP/dt)max (bar/s)	1,3E-01	6,1E-01	8,4E-01
Tmax ($^{\circ}\text{C}$)	241,8	249,8	255,0
Pmax (bara)	2,2	6,9	30,8
Pend (bara)	1,8	5,4	26,8
(ΔT)r ($^{\circ}\text{C}$)	105,8	125	129
$T_{m_{gaz,max}}$	225,7	225,8	236,3 $^{\circ}\text{C}$

Solution	Peroxyde de dicumyl 40 % dans le butyrate. Tests en cellule ouverte $\dot{T}_{ext} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$
Pression initiale (bara)	26,2
Taux de remplissage	70%
Masse des réactifs (g)	77,0
Masse restante après l'essai (g)	66,4
(dT/dt)max ($^{\circ}\text{C/s}$)	24,5
(dP/dt)max (bar/s)	6,6E-01
Tmax ($^{\circ}\text{C}$)	256,9
Pmax (bara)	31,3
Pend (bara)	26,3
(ΔT)r ($^{\circ}\text{C}$)	136,9
$T_{m_{gaz,max}}$	237,9 $^{\circ}\text{C}$

Décomposition du mélange DCP 40 % dans le butyrate – Principaux résultats des essais en cellule ouverte

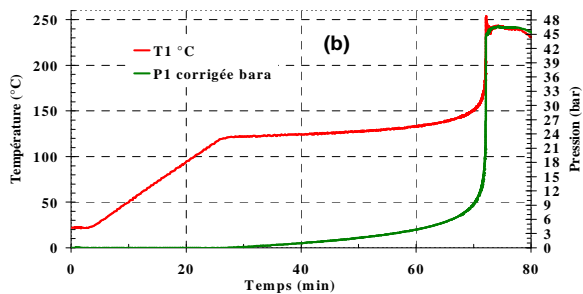
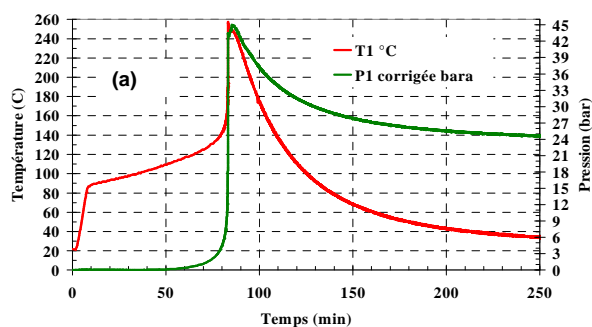


Décomposition du mélange DCP 40 % dans le butyrate – Evolution de la température et de la pression dans le temps – Essai en cellule ouverte.

I.D.3 Solution de DCP 40 % en masse dans le butyrate : essais en maquette fermée.

Conditions opératoires			Résultats		
	$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$	$\dot{T}_{ext} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$		$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$	$\dot{T}_{ext} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$
Concentration (kg/kg)	40 %	40 %	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max}$	25,8 ($^{\circ}\text{C/s}$)	21,5 ($^{\circ}\text{C/s}$)
Taux de remplissage	50 %	50 %	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$	10,2 (bar/s)	8,8 (bar/s)
Masse initiale (g)	55,1	62,4	T_{\max}	255,2 ($^{\circ}\text{C}$)	254,1 ($^{\circ}\text{C}$)
T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	120,0	120,0	P_{\max}^I	43,8 (bara)	45,2 (bar)
Masse restante après l'essai (g)	50,7	58,5	P_{end}	25,2 (bara)	Non disponible (bar)
			ΔT_r	132,4 ($^{\circ}\text{C}$)	134,1 ($^{\circ}\text{C}$)

Test en maquette fermée sur le mélange DCP 40 % dans butyrate – principaux résultats



Test en maquette fermée sur le mélange DCP 40 % dans butyrate – $P(t)$ et $T(t)$; (a) en simulation incendie et (b) en décomposition adiabatique.

I.D.4 Solution de DCP 40 % en masse dans le butyrate : essais en maquette.

I.D.4.a DCP. 40 % dans le butyrate en simulation incendie.

Données dans la cellule :

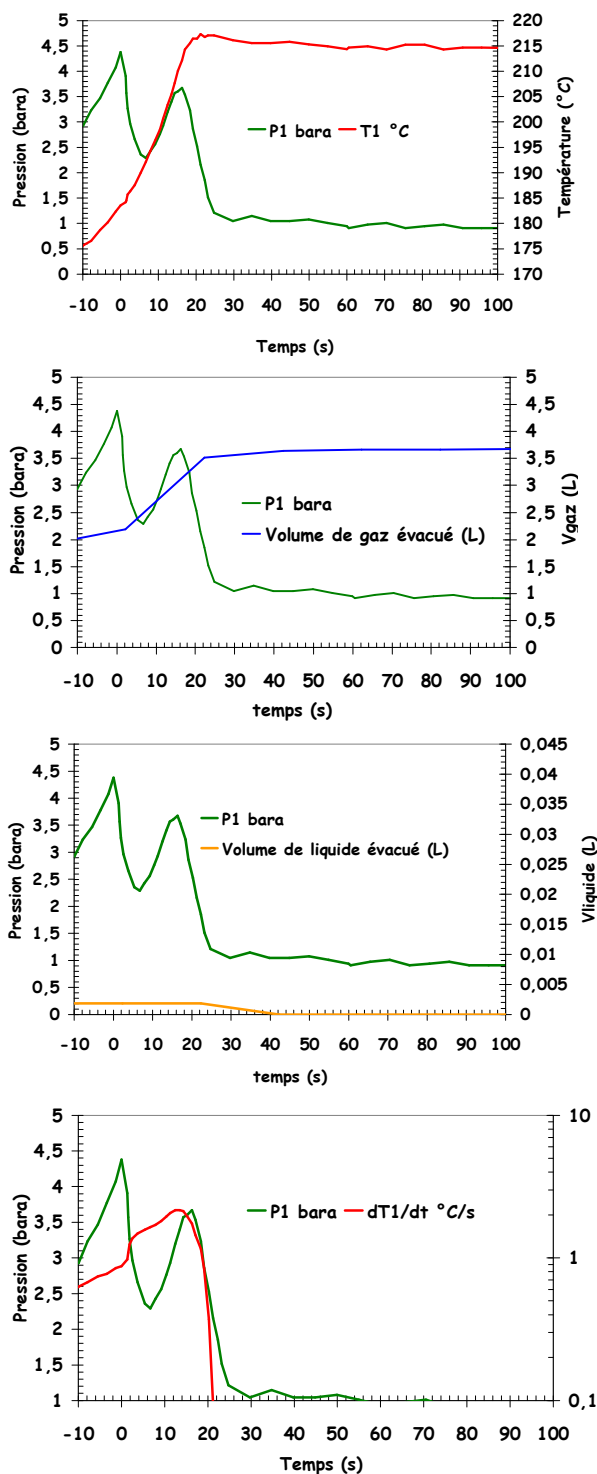
Nom	τ_0	V (m ³)	Event de sécurité	Ligne de respiration	m ₀ (kg)	Pmax (bar)	Tmax (°C)	Tset (°C)	T _{Pmax} (°C)	Δt (s)	ΔTr °C	(dT/dt) _{max} (°C/s)	(dP/dt) _{max} (Bar/s)	Référence VSP2
			A/V équivalent (m ⁻¹)	A/V équivalent (m ⁻¹)										
C1	70 %	116*10 ⁻⁶	E014	VH 3trs	0,0805	34,4	256,8	179,4	255,3	10,7	128	29,5	13,8	T10080702
			7,89x10 ⁻⁴	2,42x10 ⁻⁴										
C2	70 %	130*10 ⁻⁶	E022	VH – 20 div	0,0923	38,3	252,6	162,7	252,6	36,8	132	26,6	16,3	T10120700
			1,31x10 ⁻³	1,02x10 ⁻⁴										
C3	70 %	108*10 ⁻⁶	E026	VH – 20 div	0,0756	15,7	251,2	166,4	245,2	26,7	121,9	21,7	7,5	T10180701
			2,3x10 ⁻³	1,05x10 ⁻⁴										
C4	70 %	130*10 ⁻⁶	E030	1,02x10 ⁻⁴	0,0952	18,2	252,9	166,5	243,9	13,8	125	24,1	8,4	T10230701
			2,16x10 ⁻³											
C5	70%	110x10 ⁻⁶	E042	1,03x10 ⁻⁴	0,0767	15,2	261,6	166,6	251,3	28,8	129,6	32,6	8,3	T10260702
			3,0x10 ⁻³											

Données aval :

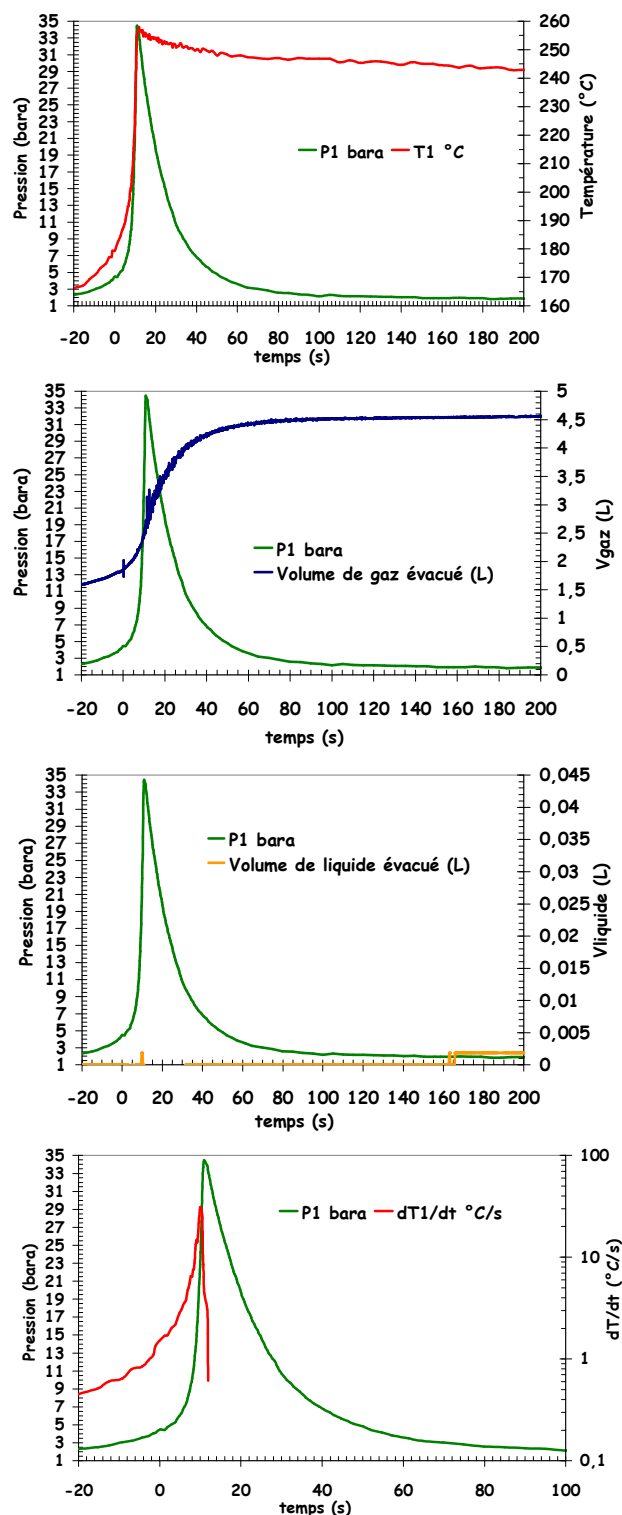
Nom	τ_0	V (m ³)	Orifice évent	Ligne de respiration	m ₀ (kg)	($\Delta m/m_0$) Pmax	($\Delta m/m_0$) total	Volume de gaz évacué à Pmax (L)	Volume total de gaz évacué à (L)	α_i à Pset (%)
			A/V équivalent (m ⁻¹)	A/V équivalent (m ⁻¹)		%	%			à Pmax (%)
C1	70 %	116*10 ⁻⁶	E014	VH 3trs	0,08055	0,0	2,2	2,5	4,6	100
			7,89x10 ⁻⁴	2,42x10 ⁻⁴						100
C2	70 %	130*10 ⁻⁶	E022	VH – 20 div	0,0923	0,0	6,2	3,5 L	5,6	100
			1,31*10 ⁻³	1,02*10 ⁻⁴						100
C3	70 %	108*10 ⁻⁶	E026	VH – 20 div	0,0756	0,0	36,8	3,5	4,1	100
			2,3*10 ⁻³	1,05*10 ⁻⁴						100
C4	70 %	130*10 ⁻⁶	E030	VH-1tr05	0,0952	0,0	44,7	4,1	5,2	100
			2,16*10 ⁻³	1,02x10 ⁻⁴						100
C5	70%	110x10 ⁻⁶	E042	1,03x10 ⁻⁴	0,0767	0,0	43,4	2,7	4,1	100
			3x10 ⁻³							100

Peroxyde de Dicumyle dans le butyrate Simulation incendie

TEST B1

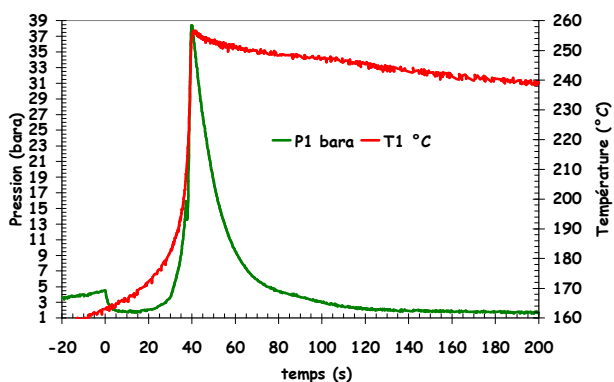


TEST C1

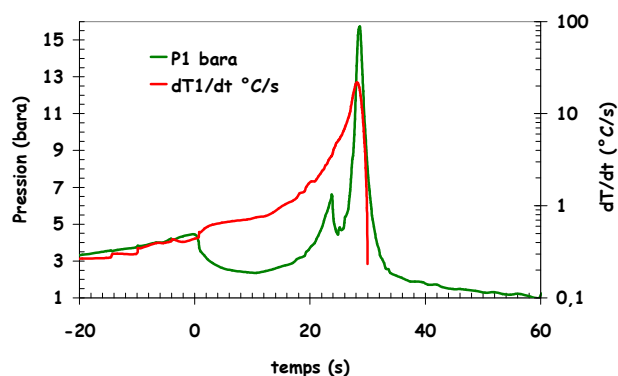
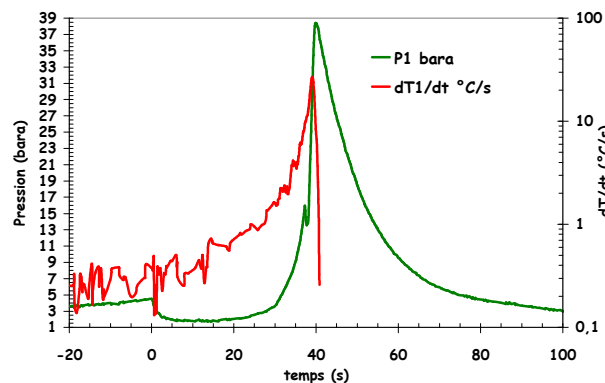
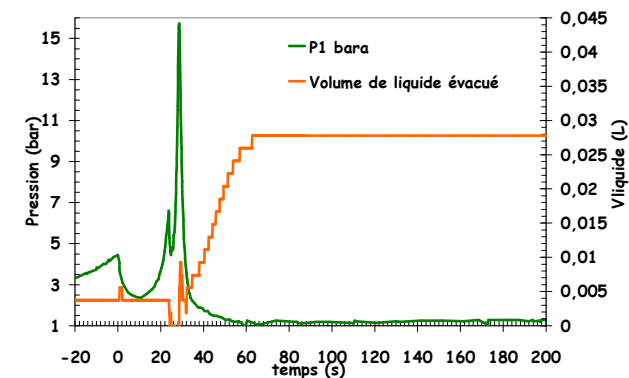
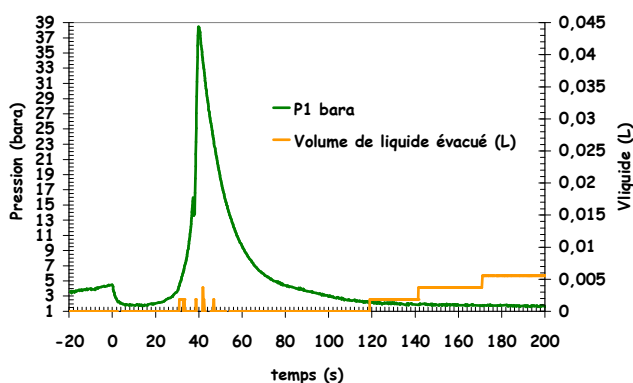
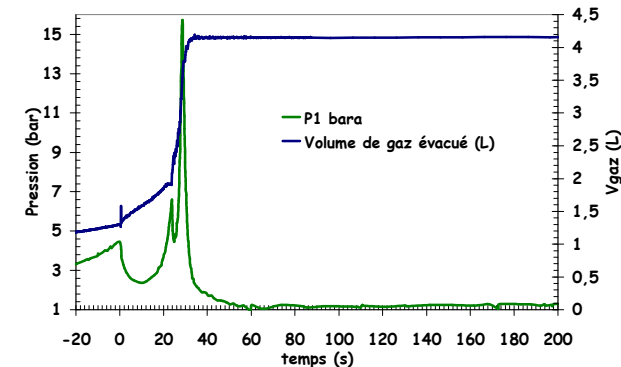
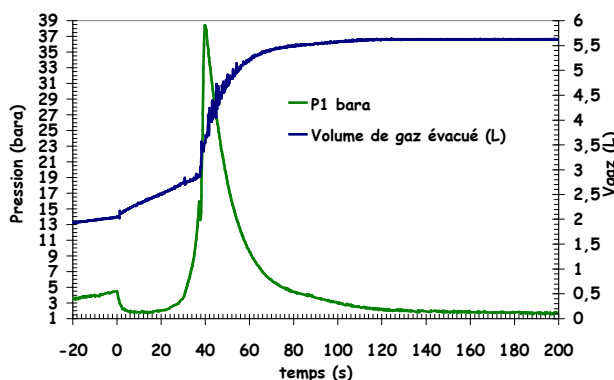
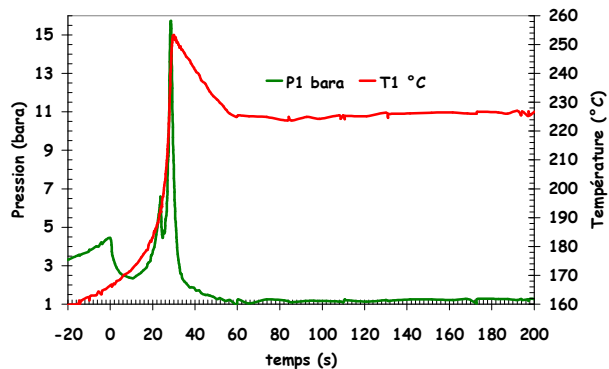


Peroxyde de Dicumyle dans le butyrate Simulation incendie

TEST C2



TEST C3

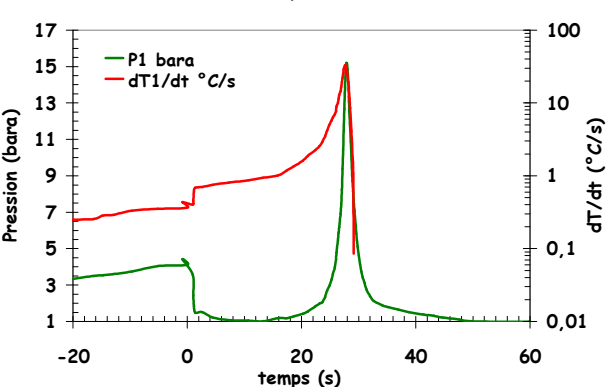
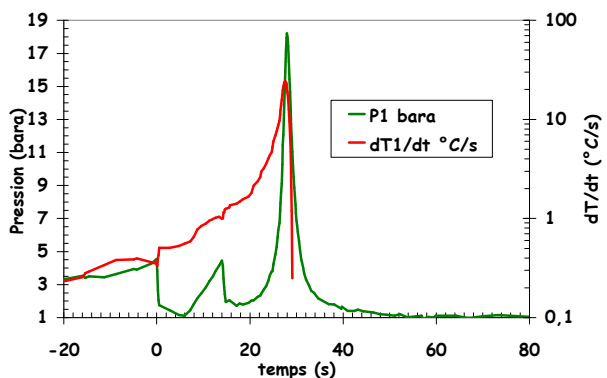
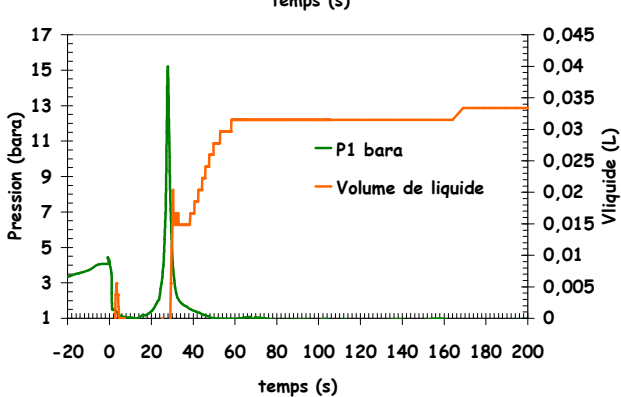
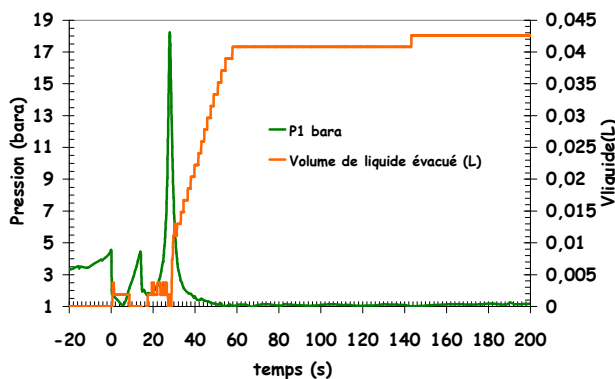
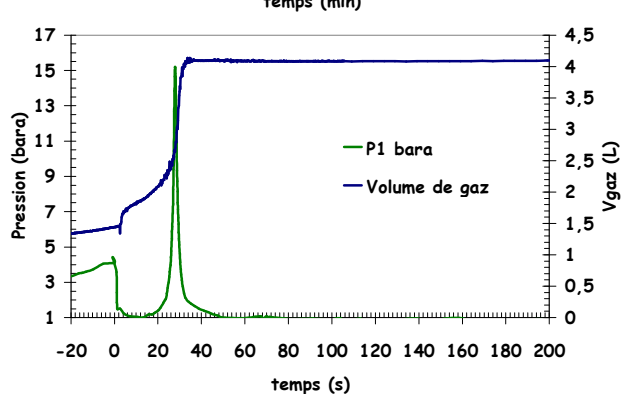
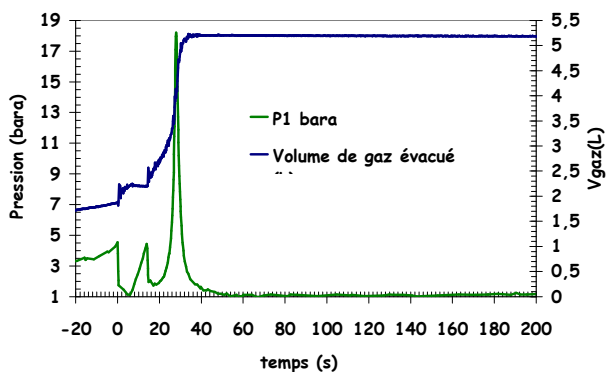
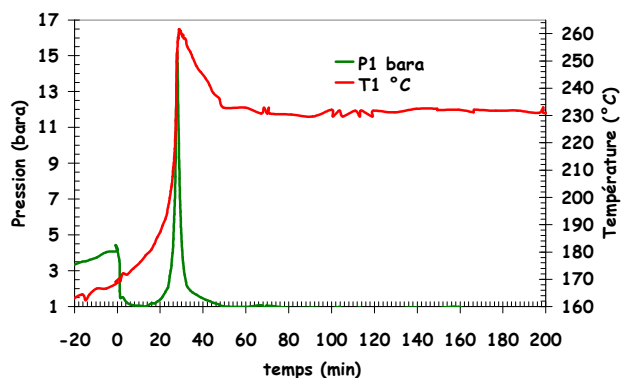
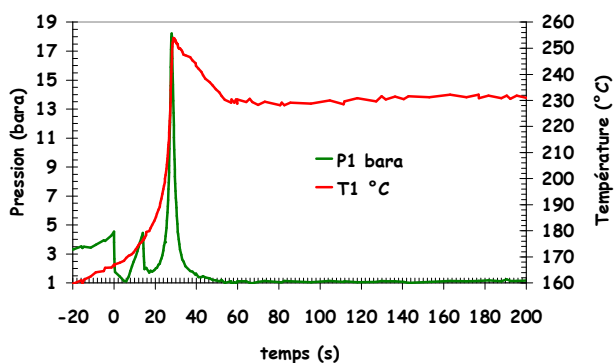


Peroxyde de Dicumyle dans le butyrate

Simulation incendie

TEST C4

TEST C5



I.D.4.b DCP 40 % dans le butyrate en mode adiabatique.

Données dans la cellule

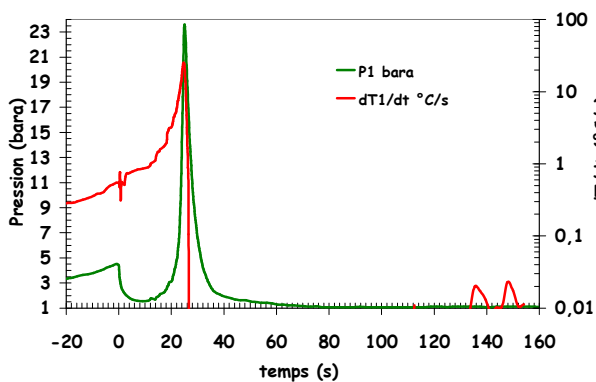
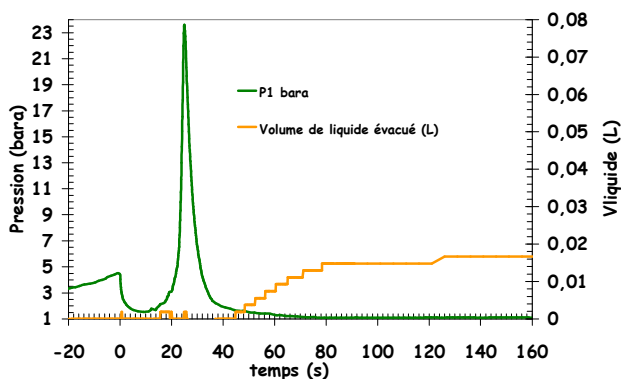
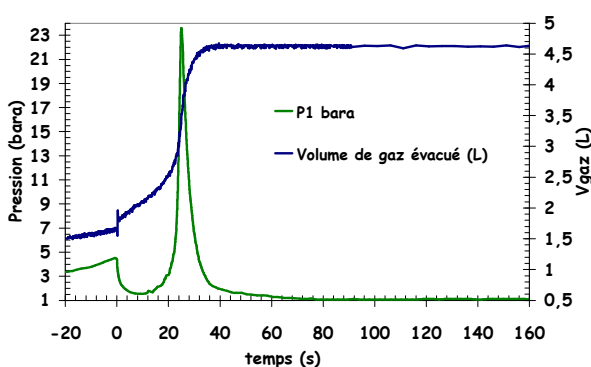
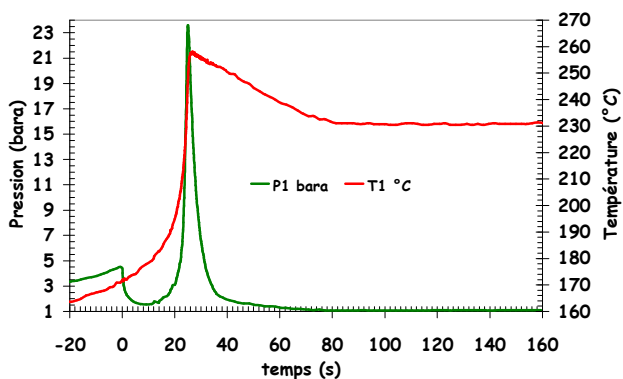
Nom	τ_0	V (m ³)	Orifice événement	Ligne de respiration	m ₀ (kg)	Pmax (bara)	Tmax (°C)	Tset (°C)	T _{Pmax} (°C)	Δt (s)	ΔT_r °C	(dT/dt) _{max} (°C/s)	(dP/dt) _{max} (Bar/s)	Référence VSP2
			A/V équivalent (m ⁻¹)	A/V équivalent (m ⁻¹)										
G1	70 %	126*10 ⁻⁶	E014	VH-21div	0,08792	23,6	257,7	171,7	247,1	25,0	137,7	24,8	11,4	T04010803
			7,02*10 ⁻⁴	1,02*10 ⁻⁴										
G2	70%	107*10 ⁻⁶	E019	VH-12 div	0,07505	17,5	255,9	171,5	247,7	26,7	135,9	23,5	7,9	T04080803
			1,55*10 ⁻³	1,06*10 ⁻⁴										
G3	70 %	122*10 ⁻⁶	E022	VH-14 div	0,08575	20,1	255,7	169,7	246,0	27,45	135,7	23,5	9,6	T04090802
			1,45*10 ⁻³	1,02*10 ⁻⁴										
G4	70 %	127*10 ⁻⁶	E030	VH-15 div	0,08864	15,3	254,3	170,1	242,8	27,57	134,3	20,7	6,8	T04110803
			2,09*10 ⁻³	1,05*10 ⁻⁴										
G5	70 %	115*10 ⁻⁶	E042	VH-13 div	0,08072	12,2	255,3	172,3	242,3	26,08	135,3	20,3	5,6	T04210803
			2,79*10 ⁻³	1,06*10 ⁻⁴										

Données aval :

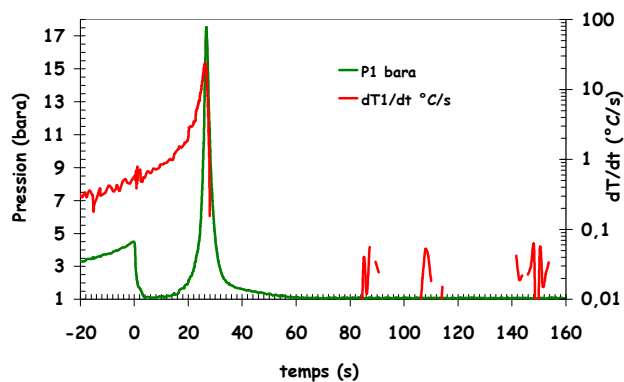
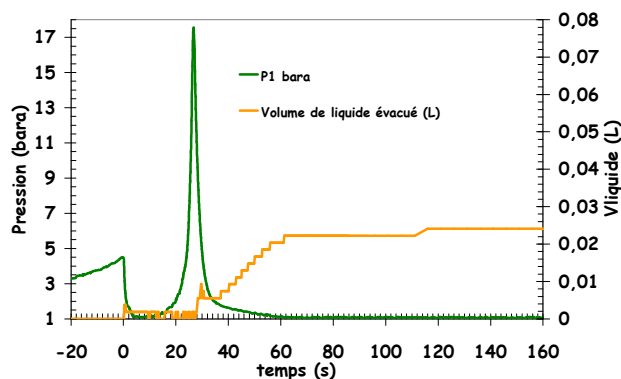
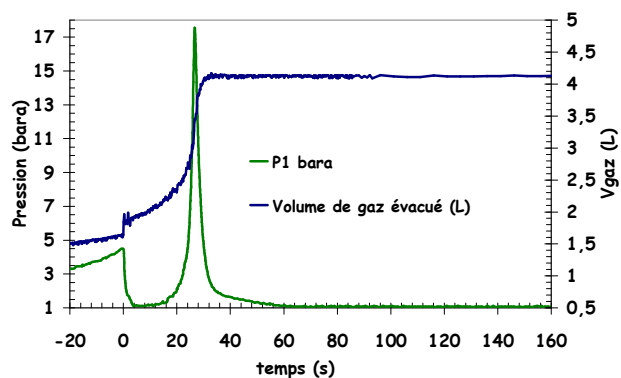
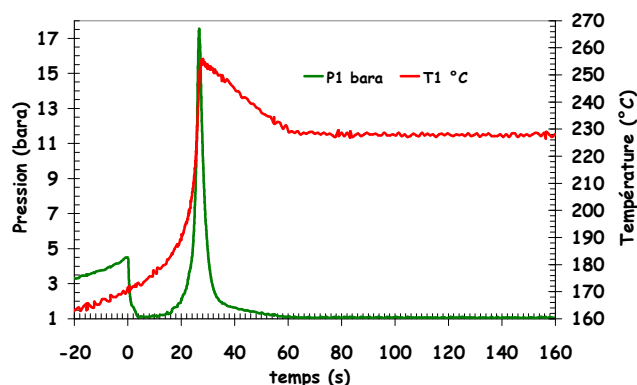
Nom	τ_0	V (m ³)	Orifice événement	Ligne de respiration	m ₀ (kg)	(Δ m/m ₀) Pmax %	(Δ m/m ₀) total %	Volume de gaz évacué à Pmax (L)	Volume total de gaz évacué à (L)	α_i à Pset (%)
			A/V équivalent (m ⁻¹)	A/V équivalent (m ⁻¹)		α_i à Pmax (%)				
G1	70 %	126*10 ⁻⁶	E014	VH-21div	0,08792	0,0	18,9	3,52	4,63	100
			7,02*10 ⁻⁴	1,02*10 ⁻⁴						100
G2	70%	107*10 ⁻⁶	E019	VH-12 div	0,07505	2,4	32,1	3,45	4,13	100
			1,55*10 ⁻³	1,06*10 ⁻⁴						<100
G3	70 %	122*10 ⁻⁶	E022	VH-14 div	0,08575	8,6	34,5	3,75	4,61	100
			1,45*10 ⁻³	1,02*10 ⁻⁴						<100
G4	70 %	127*10 ⁻⁶	E030	VH-15 div	0,08864	6,2	43,9	4,43	4,5	100
			2,09*10 ⁻³	1,05*10 ⁻⁴						<100
G5	70 %	115*10 ⁻⁶	E042	VH-13 div	0,08072	18,4	50,5	3,72	4,18	100
			2,79*10 ⁻³	1,06*10 ⁻⁴						<100

Peroxyde de Dicumyle dans le butyrate Mode adiabatique

TEST G1

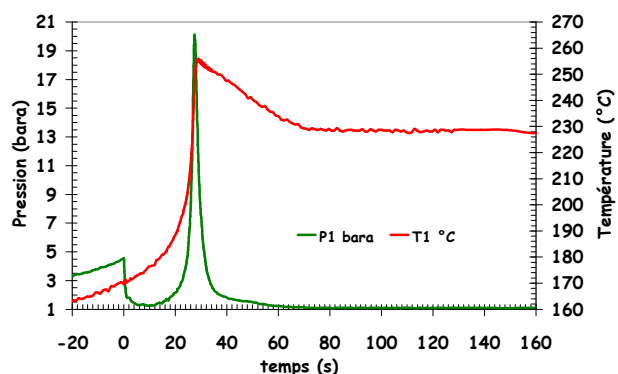


TEST G2

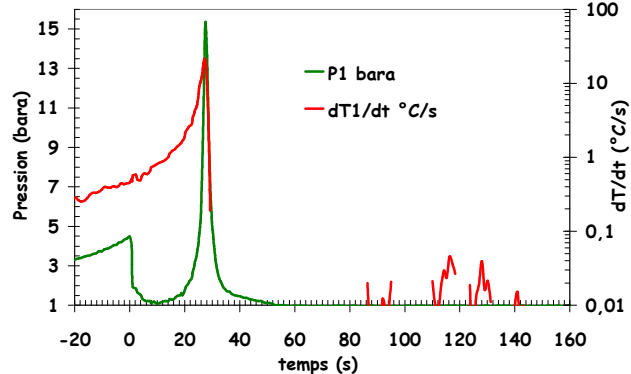
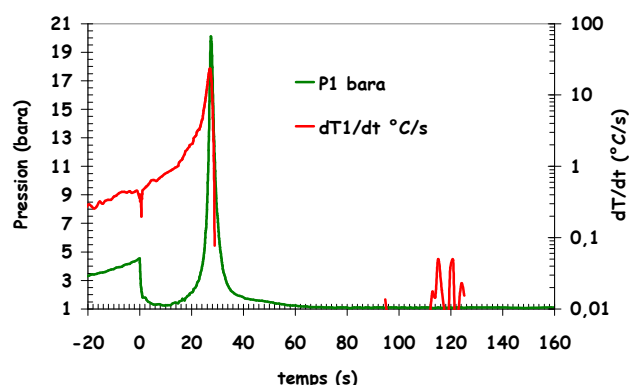
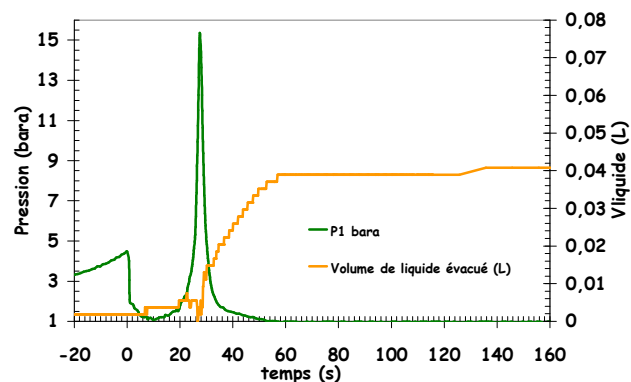
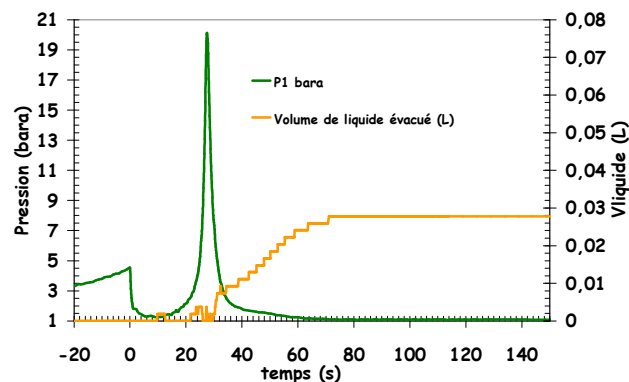
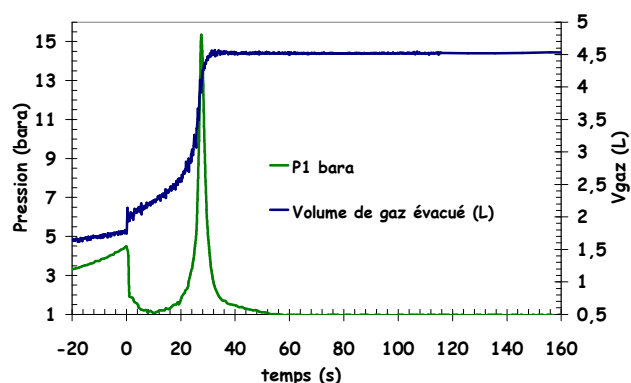
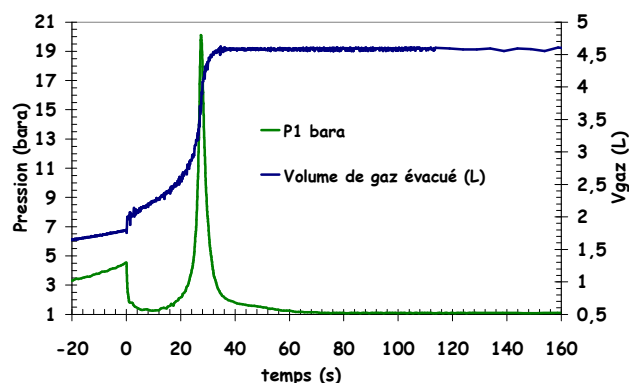
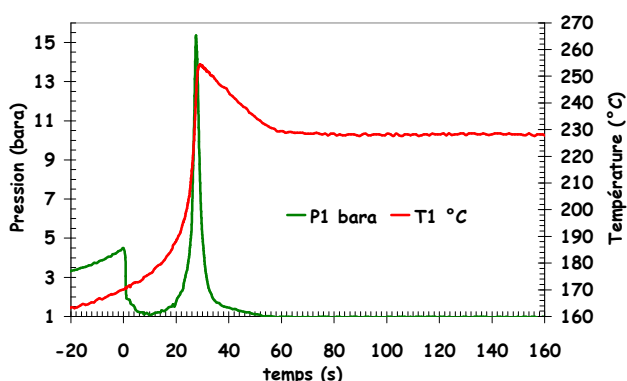


Peroxyde de Dicumyle dans le butyrate Mode adiabatique

TEST G3

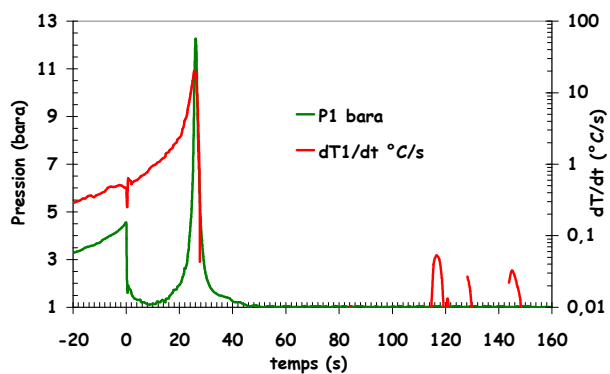
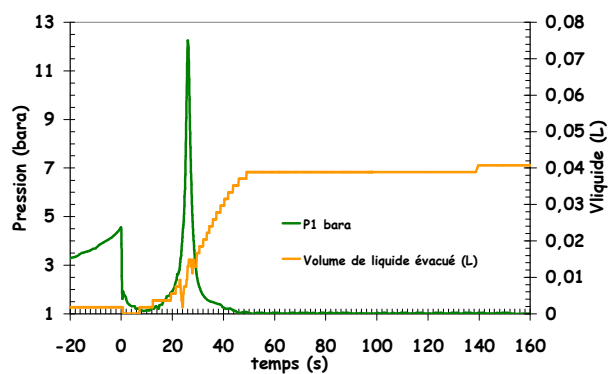
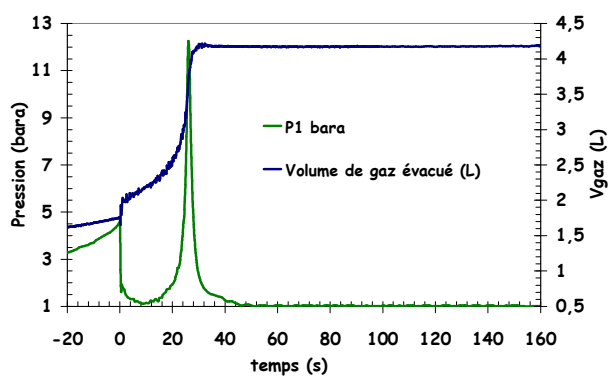
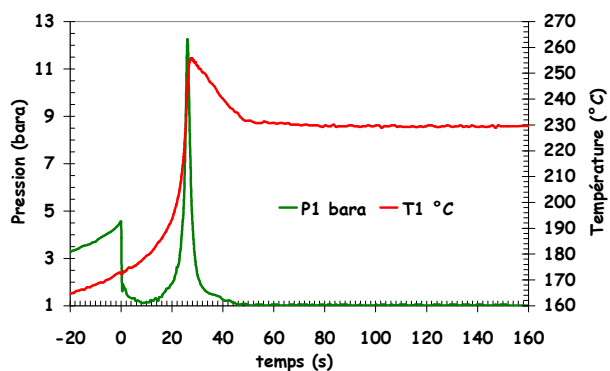


TEST G4



Peroxyde de Dicumyle dans le butyrate Mode adiabatique

TEST G5

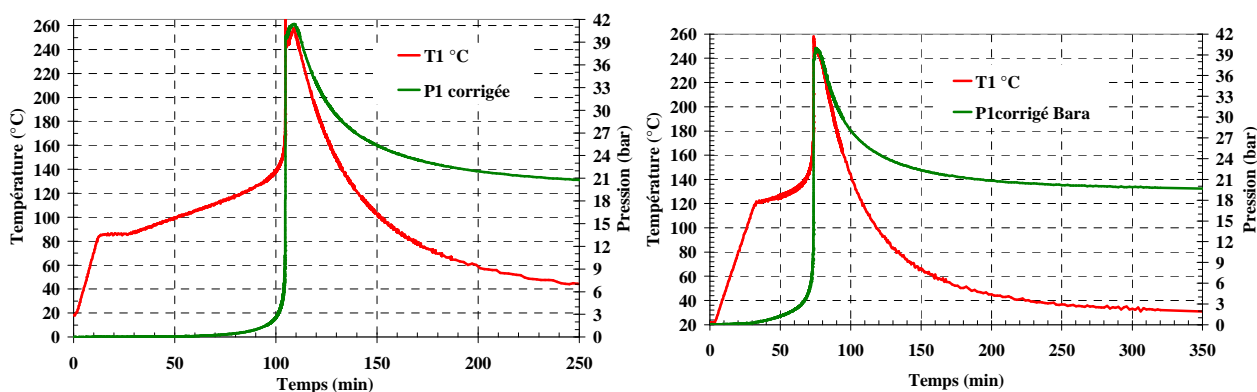


I.E Essais avec la solution de DCP 40 % en masse dans le xylène.

I.E.1 Solution de DCP 40 % en masse dans le xylène : essais en cellule fermée.

Conditions opératoires			Résultats		
	$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$	$\dot{T}_{ext} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$		$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$	$\dot{T}_{ext} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$
Concentration (kg/kg)	40 %	40 %	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max}$	34,2 ($^{\circ}\text{C/s}$)	26,4 ($^{\circ}\text{C/s}$)
Taux de remplissage	50 %	50 %	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$	11,4 (bar/s)	9,6 (bar/s)
Masse initiale (g)	52,3	52,3	T_{\max}	265,8 ($^{\circ}\text{C}$)	255,7 ($^{\circ}\text{C}$)
T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	85	120,0	P^I_{\max}	39,7 (bar)	38,2 (bar)
Masse restante après l'essai (g)	49,1	49,2	P_{end}	21,5 (bar)	19,9 (bar)
			ΔT_r	129,8 ($^{\circ}\text{C}$)	134,7 ($^{\circ}\text{C}$)

Décomposition du mélange DCP 40 % dans le xylène – Principaux résultats des essais en cellule fermée



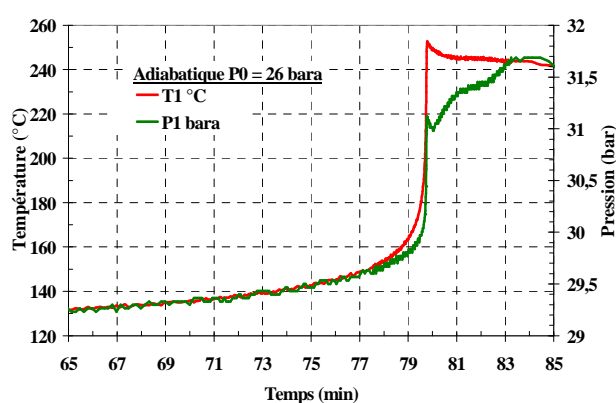
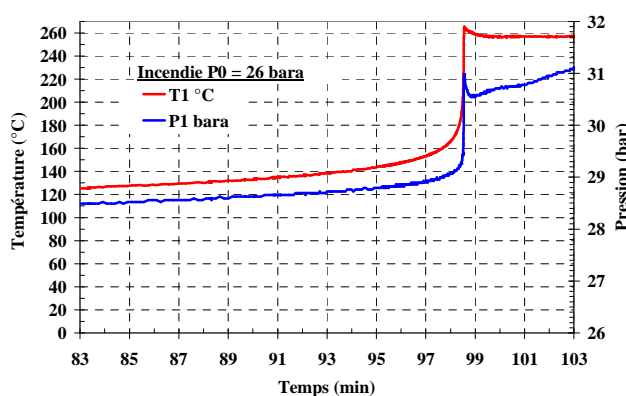
Décomposition du mélange DCP 40 % dans le butyrate – Evolution de la température et de la pression dans le temps – Essai en cellule fermée (a) simulation incendie et (b) mode adiabatique.

I.E.2 Solution de DCP 40 % en masse dans le xylène : essais en cellule ouverte.

Solution	Peroxyde de dicumyl 40 % dans le xylène. Tests en cellule ouverte $\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$		
Pression initiale (bara)	1,0	4,5	26
Taux de remplissage	70 %	70 %	70 %
Masse des réactifs (g)	73,3	73,3	73,3
Masse restante après l'essai (g)	15,3	18,1	58,5
(dT/dt)max ($^{\circ}\text{C/s}$)	1,0	11,0	38,9
(dP/dt)max (bar/s)	8,0E-03	2,4E-01	1,3E-00
Tmax ($^{\circ}\text{C}$)	210,0	238,5	261,5
Pmax (bar)	2,1	6,3	31,0
Pend (bar)	1,5	5,1	27,0
(ΔT)r ($^{\circ}\text{C}$)	74,0	104,5	125,6
$T_{\dot{m}_{gaz,max}}$	200,5 $^{\circ}\text{C}$	221,5 $^{\circ}\text{C}$	239,3 $^{\circ}\text{C}$

Solution	Peroxyde de dicumyl 40 % dans le xylène. Tests en cellule ouverte $\dot{T}_{ext} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$	
Pression initiale (bara)	4,5	26,3
Taux de remplissage	70%	70%
Masse des réactifs (g)	72,8	73,2
Masse restante après l'essai (g)	24,0	63,9
(dT/dt)max ($^{\circ}\text{C/s}$)	5,9	18,3
(dP/dt)max (bar/s)	1,2E-01	4,0E-01
Tmax ($^{\circ}\text{C}$)	231,6	251,3
Pmax (bar)	6,0	30,1
Pend (bar)	5,1	26,4
(ΔT)r ($^{\circ}\text{C}$)	111,6	129,3
$T_{\dot{m}_{gaz,max}}$	219,1 $^{\circ}\text{C}$	232,5 $^{\circ}\text{C}$

Décomposition du mélange DCP 40 % dans le xylène – Principaux résultats des essais en cellule ouverte

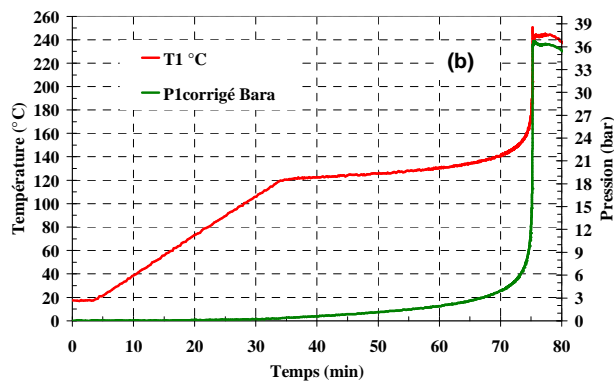
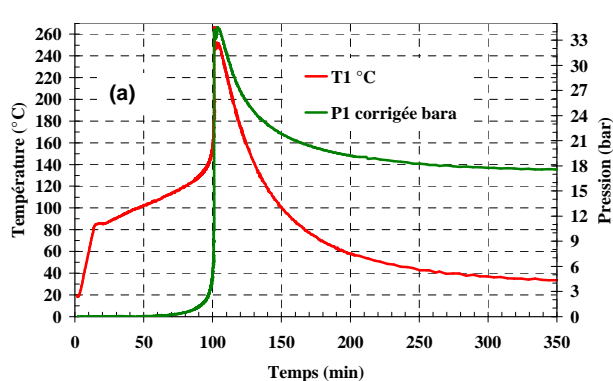


Décomposition du mélange DCP 40 % dans le xylène – Evolution de la température et de la pression dans le temps – Essai en cellule ouverte.

I.E.3 Solution de DCP 40 % en masse dans le xylène : essais en maquette fermée.

Conditions opératoires			Résultats		
	$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$	$\dot{T}_{ext} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$		$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$	$\dot{T}_{ext} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$
Concentration (kg/kg)	40 %	40 %	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max}$	39,8 ($^{\circ}\text{C/s}$)	20,7 ($^{\circ}\text{C/s}$)
Taux de remplissage	50 %	50 %	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$	11,8 (bar/s)	7,4 (bar/s)
Masse initiale (g)	52,3	52,3	T_{\max}	264,3 ($^{\circ}\text{C}$)	250,6 ($^{\circ}\text{C}$)
T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	120,0	120,3	P_{\max}^1	34,4 (bar)	36,4 (bar)
Masse restante après l'essai (g)	50,2	48,8	P_{end}	18,6 (bar)	Non disponible
			ΔT_r	132,3 ($^{\circ}\text{C}$)	130,2 ($^{\circ}\text{C}$)

Test en maquette fermée sur le mélange DCP 40 % dans le xylène – principaux résultats



Test en maquette fermée sur le mélange DCP 40 % dans le xylène – $P(t)$ et $T(t)$ en simulation incendie (a) et en adiabatique (b).

I.E.4 Solution de DCP 40 % en masse dans le xylène : essais en maquette.

I.E.4.a Solution de DCP 40 % en masse dans le xylène : essais en maquette simulation incendie.

Données dans la cellule.

Nom	τ_0	V (m ³)	Orifice événement	Ligne de respiration	m ₀ (kg)	P _{max} (bar)	T _{max} (°C)	T _{set} (°C)	T _{Pmax} (°C)	Δt (s)	ΔTr °C	(dT/dt) _{max} (°C/s)	(dP/dt) _{max} (Bar/s)	Référence VSP2
			A/V équivalent (m ⁻¹)	A/V équivalent (m ⁻¹)										
E1	70 %	128*10 ⁻⁶	E020	VH – 15 div	0,08534	21,4	263,8	167,0	253	30,44	135,8	35,02	10,75	T01250805
			1,41*10 ⁻³	1*10 ⁻⁴										
E2	70%	128*10 ⁻⁶	E084	VH – 15 div	0,08535	1,68	209,2	168,2	208,3	256,2	80,0	1,24	0,09	T01280803
			2,75*10 ⁻³	1*10 ⁻⁴										
E3	70 %	108*10 ⁻⁶	E026	VH-12div	0,07209	14,00	253,4	171	241	39,6	113,4	19,93	5,7	T02010802
			2,12*10 ⁻³	1,04*10 ⁻⁴										
E4	70 %	110*10 ⁻⁶	E030	VH-16 div	0,07361	9,53	247,7	175	241,9	40,02	115,7	16,01	2,9	T02110804
			2,56*10 ⁻³	1,02*10 ⁻⁴										

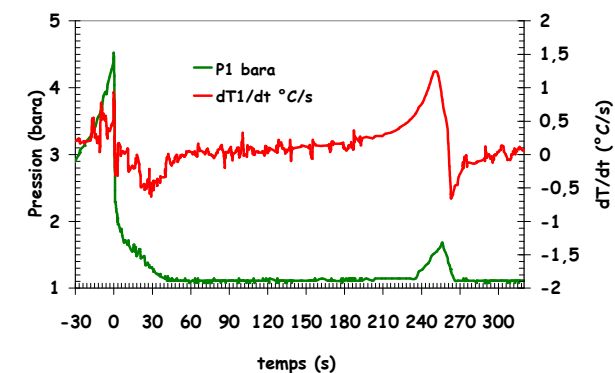
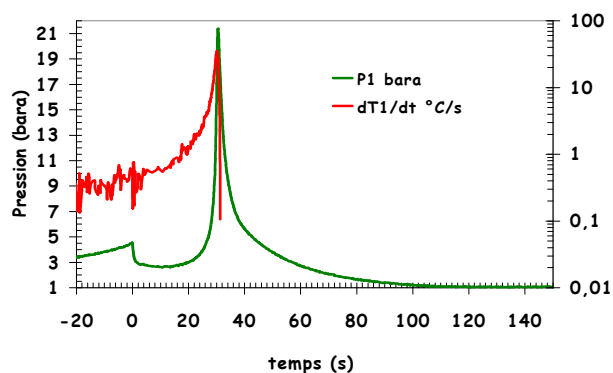
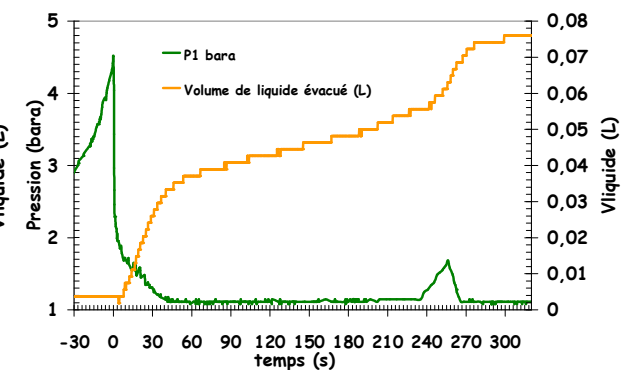
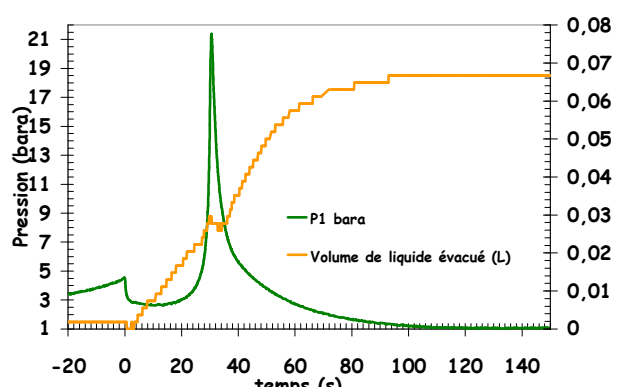
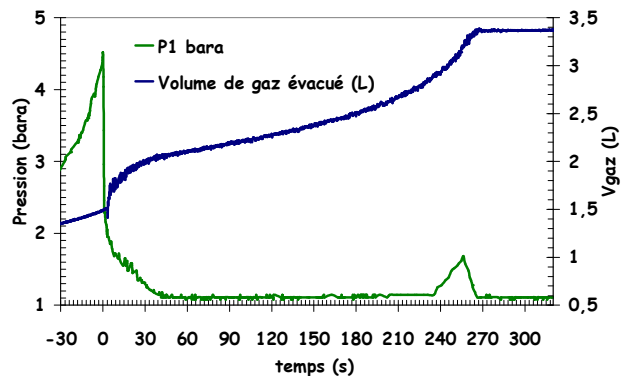
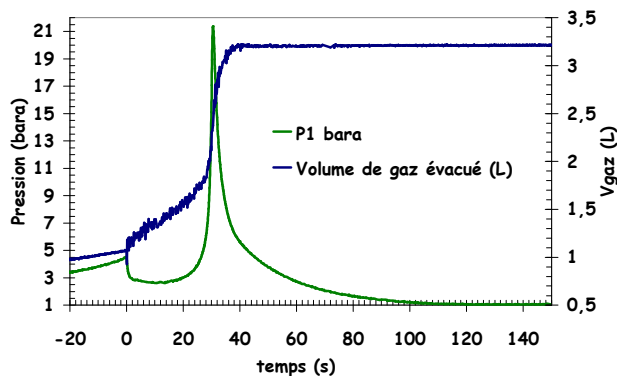
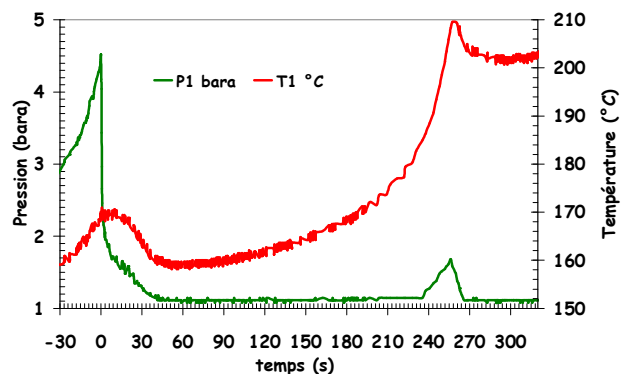
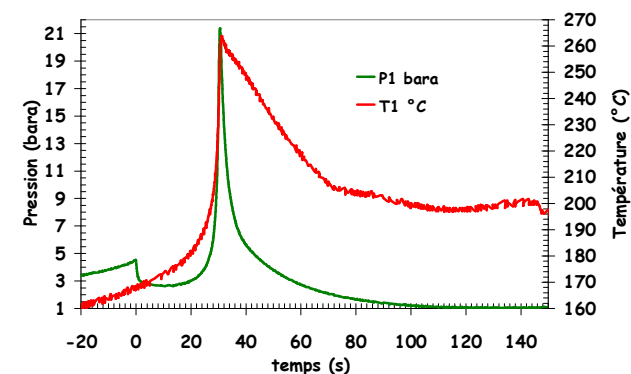
Données aval.

Nom	τ_0	V (m ³)	Orifice événement	Ligne de respiration	m ₀ (kg)	(Δm/m ₀) P _{max}	(Δm/m ₀) total	Volume de gaz évacué à P _{max} (L)	Volume total de gaz évacué à (L)	α _i à P _{set} (%)
			A/V équivalent (m ⁻¹)	A/V équivalent (m ⁻¹)		%	%			à P _{max} (%)
E1	70 %	128*10 ⁻⁶	E020	VH – x trs	0,08534	31,0	74,3	2,50	3,21	100
			1,41*10 ⁻³	1*10 ⁻⁴						100
E2	70%	128*10 ⁻⁶	E084	VH – 15 dic	0,08535	68,2	84,7	3,20	3,40	≤100
			2,75*10 ⁻³	1*10 ⁻⁴						≤100
E3	70 %	108*10 ⁻⁶	E026	VH-12div	0,07209	24,4	51,3	2,77	3,49	100
			2,12*10 ⁻³	1,04*10 ⁻⁴						100
E4	70 %	110*10 ⁻⁶	E030	VH-16 div	0,07361	38,3	57,5	2,87	3,08	≤100
			2,56*10 ⁻³	1,02*10 ⁻⁴						≤100

Peroxyde de Dicumyle 40 % dans le xylène Incendie

TEST E1

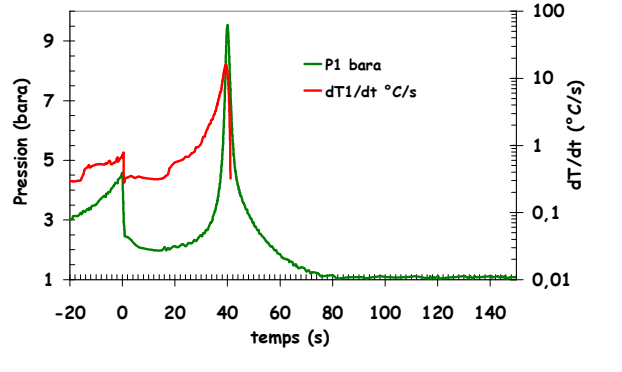
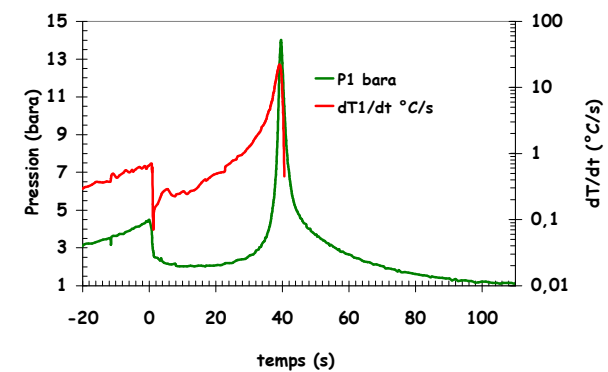
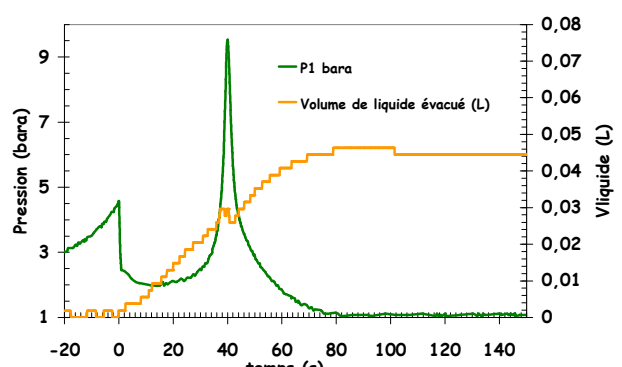
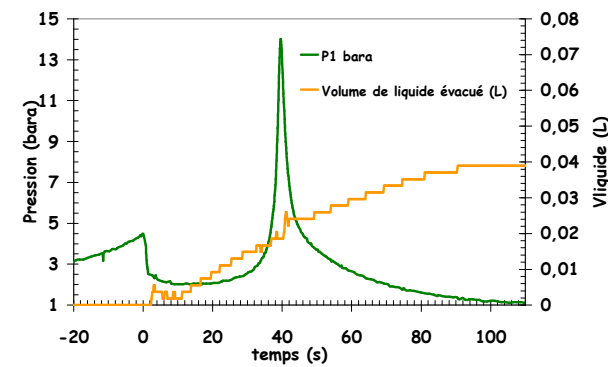
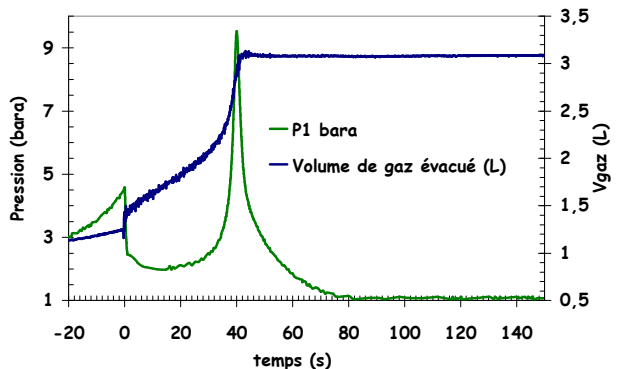
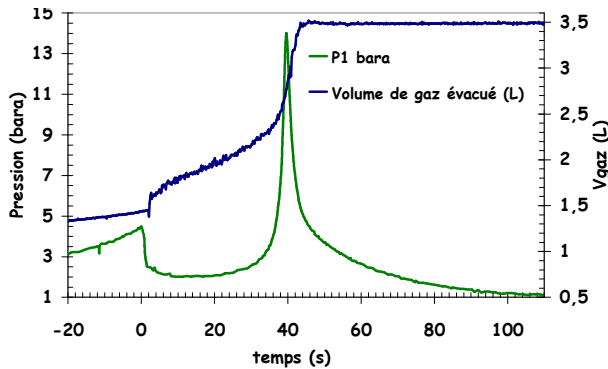
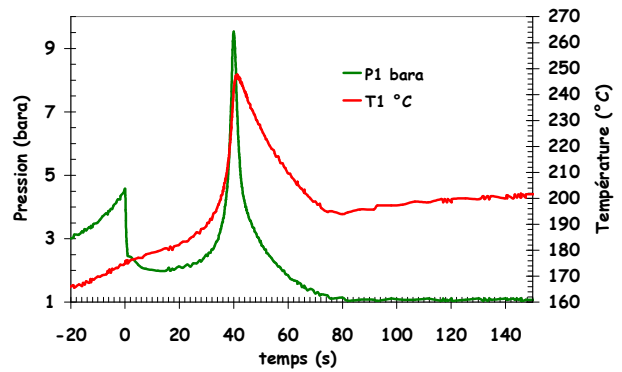
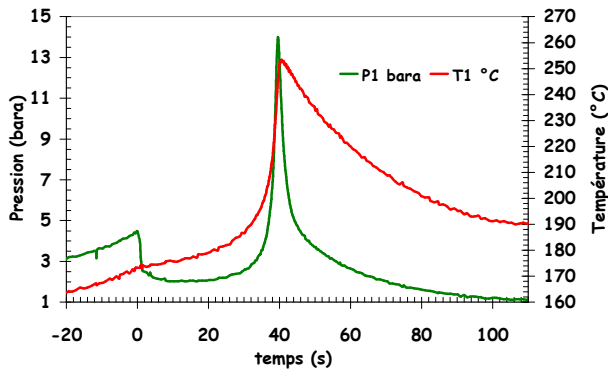
TEST E2



Peroxyde de Dicumyle 40 % dans le xylène Incendie

TEST E3

TEST E4



I.E.4.b Solution de DCP 40 % en masse dans le xylène : essais en maquette simulation mode adiabatique.

Données dans la cellule

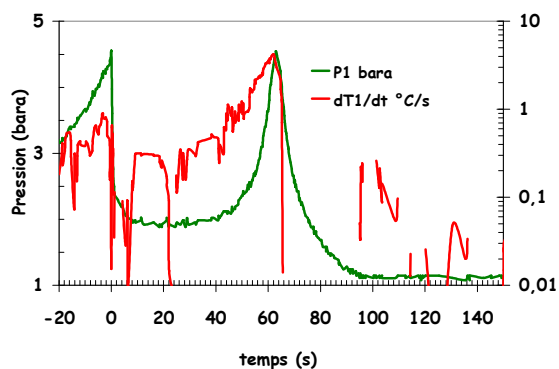
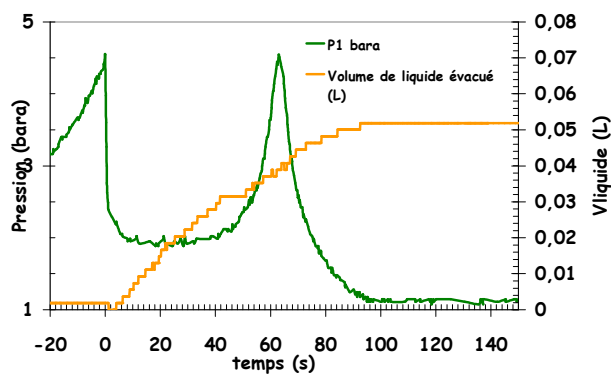
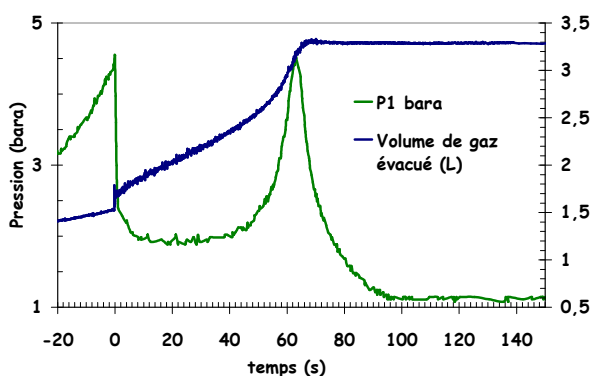
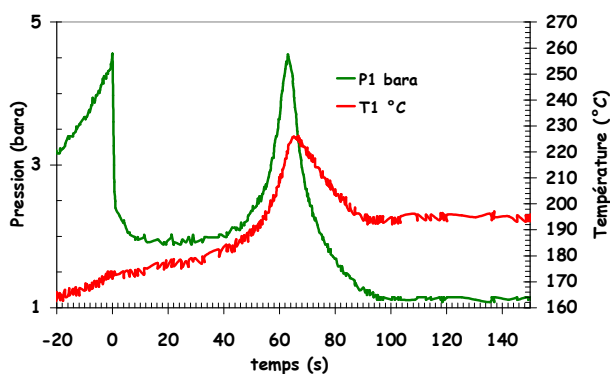
Nom	τ_0	V (m ³)	Event de sécurité	Ligne de respiration	m ₀ (kg)	Pmax (bara)	Tmax (°C)	Tset (°C)	T _{Pmax} (°C)	Δt (s)	ΔT_r °C	(dT/dt) _{max} (°C/s)	(dP/dt) _{max} (Bar/s)	Référence VSP2
			A/V équivalent (m ⁻¹)	A/V équivalent (m ⁻¹)										
F1	70 %	120x10 ⁻⁶	E030	VH 20 div	0,0802	4,5	225,62	173,9	219,5	62,98	104,2	4,23	0,32	T03140801
			2,43x10 ⁻³	1,07x10 ⁻⁴										
F2	70%	124x10 ⁻⁶	E019	VH 21 div	0,08265	17,1	252,26	174,5	243,2	29,40	131,3	18,23	6,57	T03180803
			1,38x10 ⁻³	1,07x10 ⁻⁴										
F3	70 %	124x10 ⁻⁶	E034	VH-21 div	0,08302	1,92	191,91	174,6	183,4	67,15	70,9	0,33-0,67	0,08	T03190804
			2,58 x10 ⁻³	1,06 x10 ⁻⁴										
F4	70 %	116x10 ⁻⁶	E014	VH-15 div	0,0770	21,9	256,1	174,4	248,8	23,16	135,1	24,6	8,82	T03210804
			7,71 x10 ⁻⁴	1,06 x10 ⁻⁴										

Données aval :

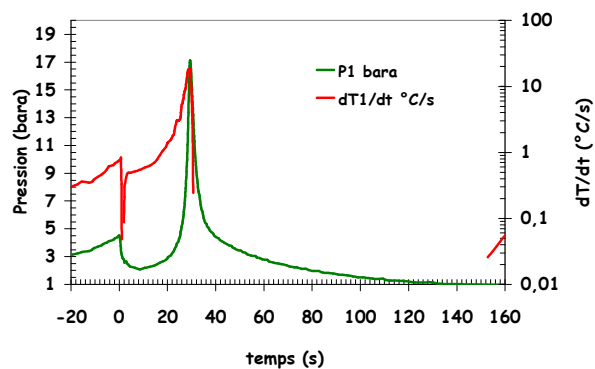
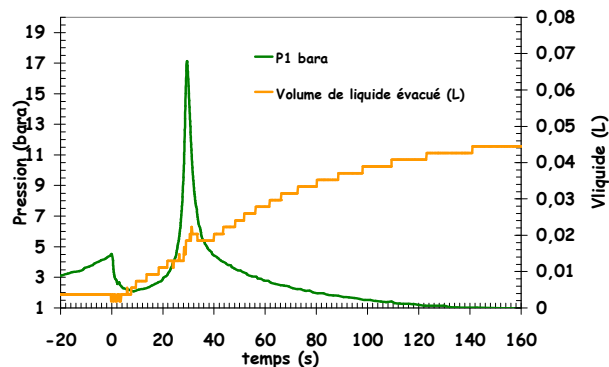
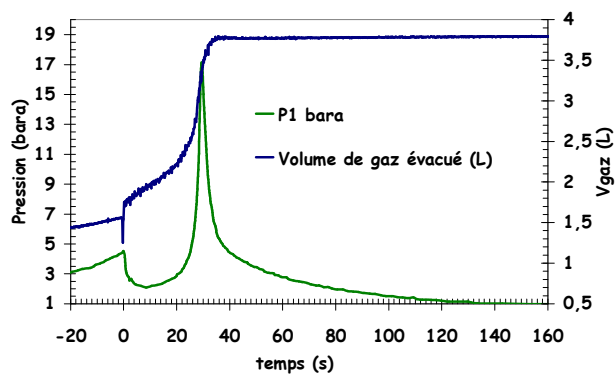
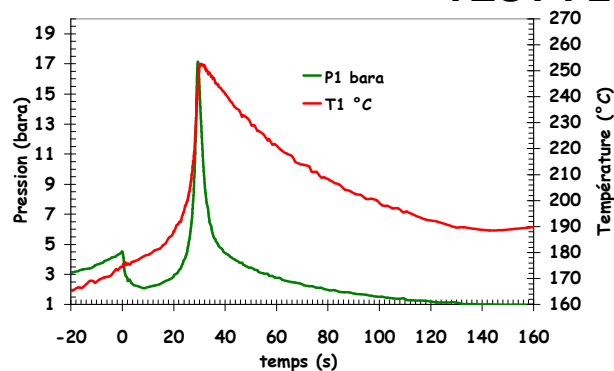
Nom	τ_0	V (m ³)	Event de sécurité	Ligne de respiration	m ₀ (kg)	($\Delta m/m_0$) Pmax	($\Delta m/m_0$) total	Volume de gaz évacué à Pmax (L)	Volume total de gaz évacué à (L)	α_i à Pset (%)
			A/V équivalent (m ⁻¹)	A/V équivalent (m ⁻¹)		%	%			à Pmax (%)
F1	70%	120x10 ⁻⁶	E030	VH 20 div	0,0802	46,1	61,6	3,12	3,30	≤100
			2,43x10 ⁻³	1,07x10 ⁻⁴						≤100
F2	70%	124x10 ⁻⁶	E019	VH 21 div	0,08265	23,5	51,2	3,30	3,80	≤100
			1,38x10 ⁻³	1,07x10 ⁻⁴						≤100
F3	70%	124x10 ⁻⁶	E034	VH-21 div	0,08302	59,5	78,6	2,76	3,12	≤100
			2,58 x10 ⁻³	1,06 x10 ⁻⁴						≤100
F4	70 %	116x10 ⁻⁶	E014	VH-15 div	0,0770	4,6	45,8	2,85	3,65	100 %
			7,71 x10 ⁻⁴	1,06 x10 ⁻⁴						100 %

Peroxyde de Dicumyle 40 % dans le xylène Adiabatique

TEST F1

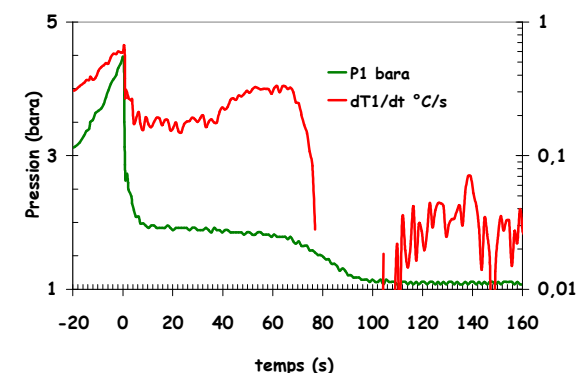
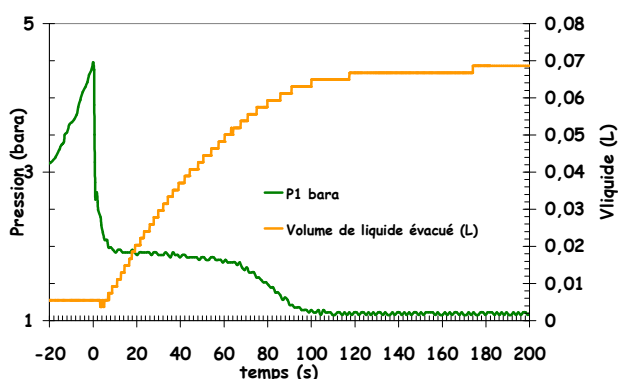
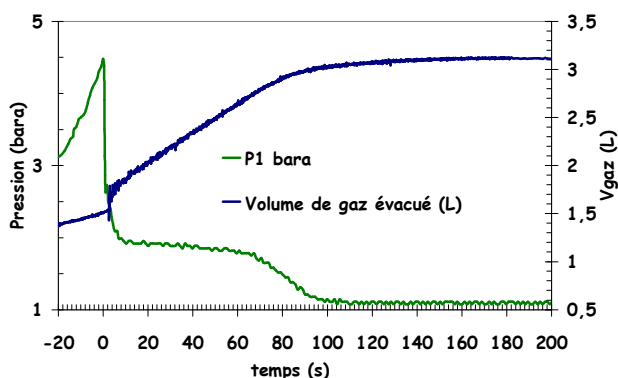
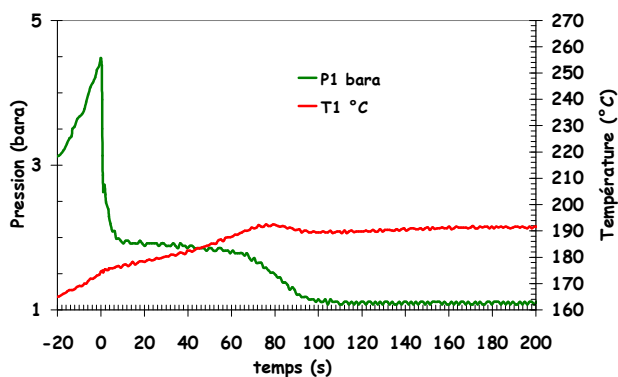


TEST F2

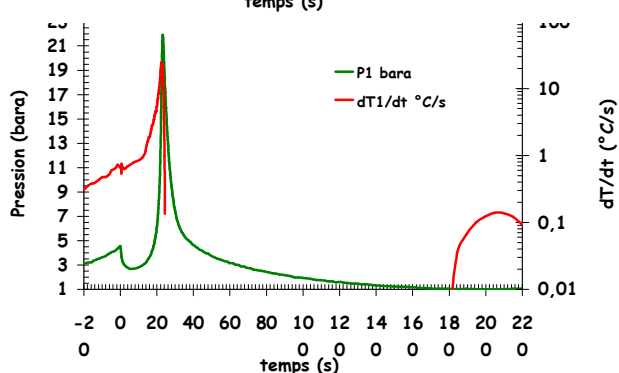
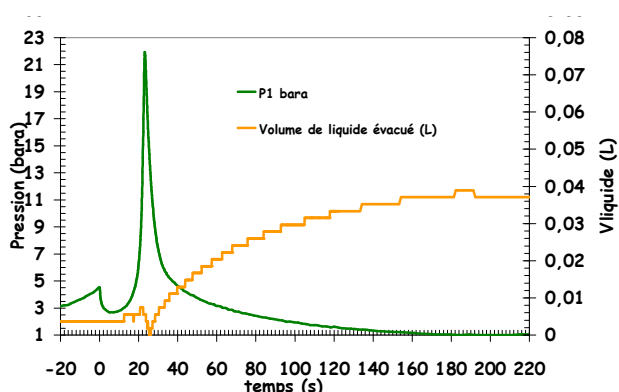
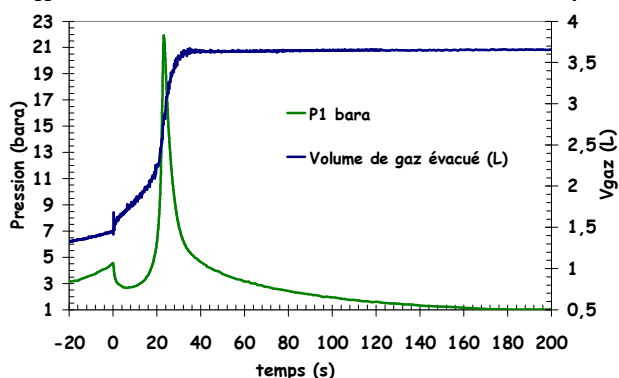
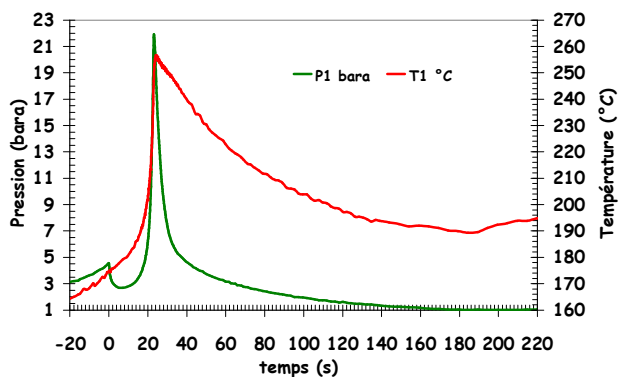


Peroxyde de Dicumyle 40 % dans le xylène Adiabatique

TEST F3



TEST F4

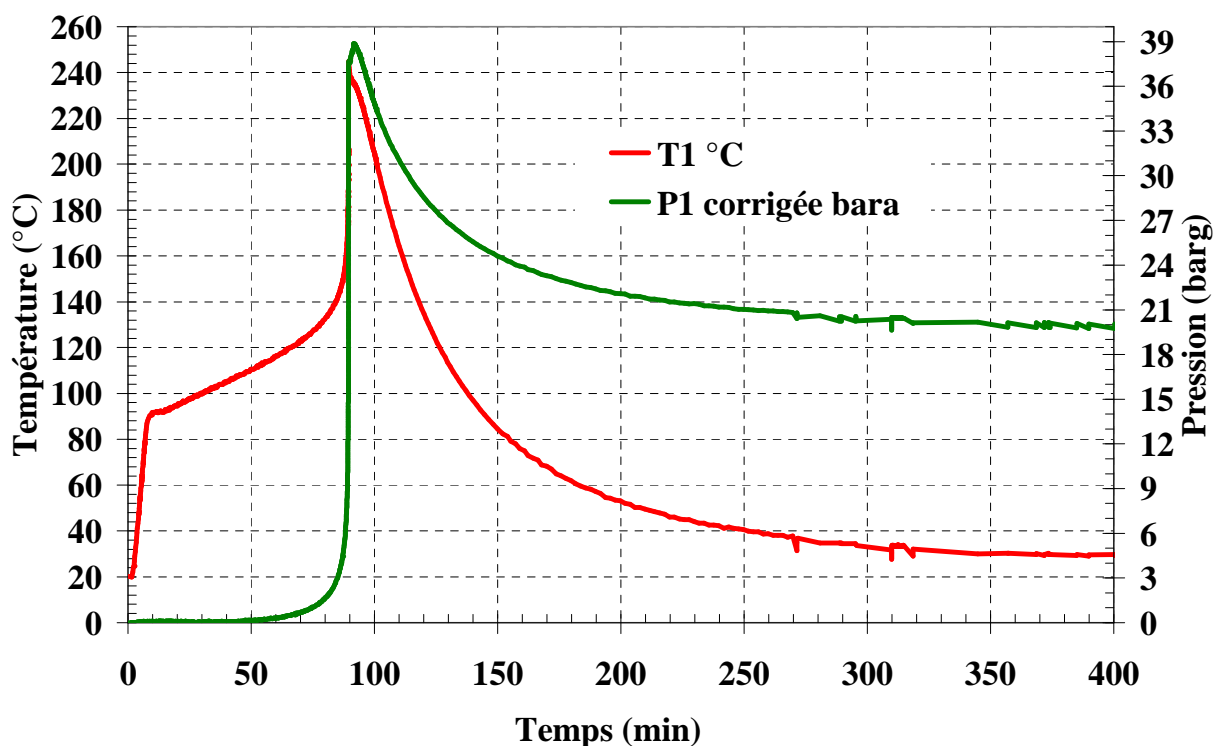


I.F Essais avec la solution de DCP 40 % en masse dans n-dodécane.

I.F.1 Solution de DCP 40 % en masse dans n-dodécane : essais en cellule fermée.

Conditions opératoires		Résultats	
$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$		$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$	
Concentration	40 % kg/kg	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max}$	12,3 ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)
Taux de remplissage	50 %	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$	6,0 (bar/s)
Masse initiale (g)	47,6	T_{\max}	242,2($^{\circ}\text{C}$)
T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	85	P_{\max}^I	37,8 (bar)
Masse restante après l'essai (g)	45,0	P_{end}	22,0 (bar)
		ΔT_r	113,3 ($^{\circ}\text{C}$)

Décomposition du mélange DCP 40 % dans le n-dodécane – Principaux résultats des essais en cellule fermée

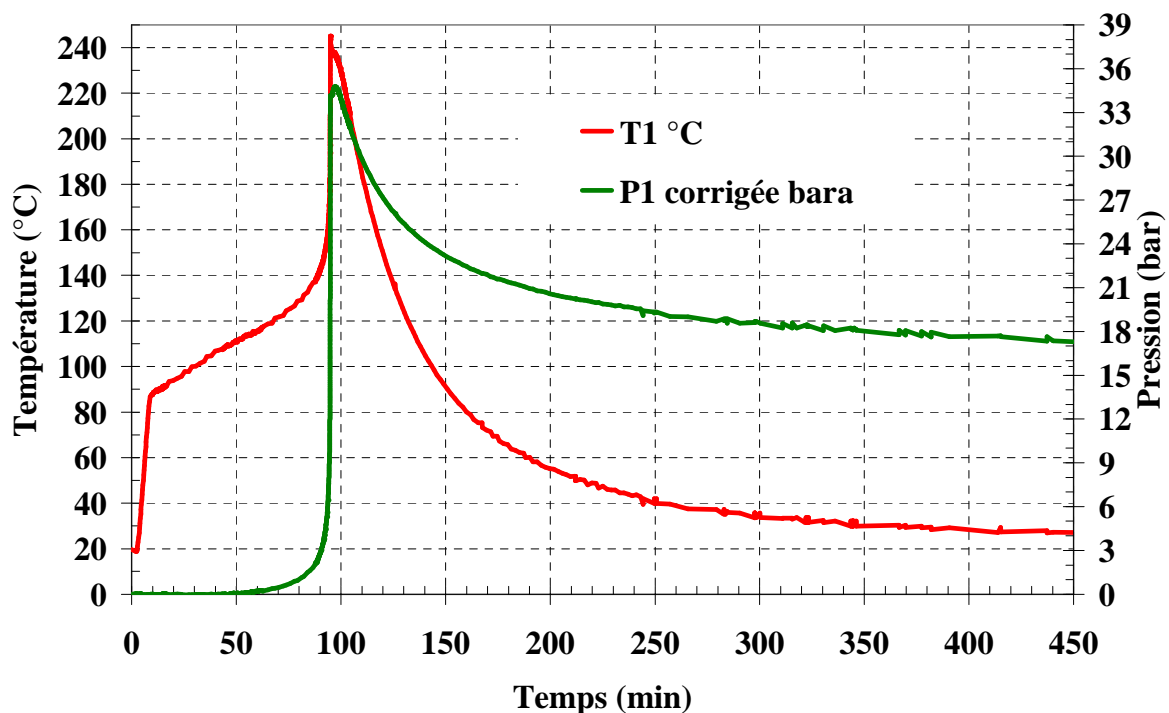


Décomposition du mélange DCP 40 % dans le dodécane – Evolution de la température et de la pression dans le temps – Essai en cellule fermée.

I.F.2 Solution de DCP 40 % en masse dans n-dodécane : essais en maquette fermée.

Conditions opératoires		Résultats	
$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$		$\dot{T}_{ext} = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$	
Concentration	40 % kg/kg	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max}$	11,4 ($^{\circ}\text{C/s}$)
Taux de remplissage	50 %	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$	4,7 (bar/s)
Masse initiale (g)	47,8	T_{\max}	243,7 ($^{\circ}\text{C}$)
T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	85,0	P^1_{\max}	34,2 (bara)
Masse restante après l'essai (g)	44,8	P_{end}	18,1 (bara)
		ΔT_r	110,2 ($^{\circ}\text{C}$)

Test en maquette fermée sur le mélange DCP 40 % dans le n-dodécane – principaux résultats



Test en maquette fermée sur le mélange DCP 40 % dans le n-dodécane – P(t) et T(t)

**Annexe II : Calcul des événements selon la méthodologie DIERS –
Synthèse des résultats.**

Calcul des événements selon la méthodologie DIERS pour les systèmes gassy.

Système DCP 40 % dans le butyrate en simulation incendie.

Comparaison des aires d'évent :

Maquette			DIERS diphasique homogène				DIERS monophasique gaz			
Essai	Pmax	A/V	Cellule ouverte			Cellule fermée	Cellule ouverte			Cellule fermée
	(bara)	(1/m)	P0 = 1 bar	P0 = 4,5bar	P0 = 26 bar		P0 = 1 bar	P0 = 4,5bar	P0 = 26 bar	
C2	38,3	1,31E-03	3,08E-03	1,45E-02	2,09E-02	3,41E-03	5,56E-04	2,61E-03	3,70E-03	6,03E-04
C1	34,4	7,86E-04	3,62E-03	1,70E-02	2,46E-02	4,00E-03	6,19E-04	2,90E-03	4,12E-03	6,71E-04
C4	18,0	2,16E-03	9,59E-03	4,50E-02	6,51E-02	1,06E-02	1,18E-03	5,56E-03	7,89E-03	1,28E-03
C3	15,7	2,30E-03	1,17E-02	5,50E-02	7,96E-02	1,30E-02	1,35E-03	6,36E-03	9,02E-03	1,47E-03
C5	15,2	3,00E-03	1,24E-02	5,80E-02	8,39E-02	1,37E-02	1,40E-03	6,58E-03	9,34E-03	1,52E-03
Estimation	4,5		7,66E-02	3,59E-01	5,20E-01	8,46E-02	4,73E-03	2,22E-02	3,15E-02	5,13E-03

Evaluation des facteurs de surdimensionnement :

Maquette			DIERS diphasique homogène				DIERS monophasique gaz			
Essai	Pmax	A/V	Cellule ouverte			Cellule fermée	Cellule ouverte			Cellule fermée
	(bara)	(1/m)	P0 = 1 bar	P0 = 4,5bar	P0 = 26 bar		P0 = 1 bar	P0 = 4,5bar	P0 = 26 bar	
C2	38,3	1,31E-03	2,4	11,0	16,0	2,6	0,4	2,0	2,8	0,5
C1	34,4	7,86E-04	4,6	21,6	31,3	5,1	0,8	3,7	5,2	0,9
C4	18,0	2,16E-03	4,4	20,8	30,2	4,9	0,5	2,6	3,7	0,6
C3	15,7	2,30E-03	5,1	23,9	34,6	5,6	0,6	2,8	3,9	0,6
C5	15,2	3,00E-03	4,1	19,3	28,0	4,6	0,5	2,2	3,1	0,5

Système DCP 40 % dans le butyrate en mode édiabatique.

Comparaison des aires d'évent :

Maquette			DIERS diphasique homogène		DIERS monophasique gaz	
Essai	Pmax (bara)	A/V (1/m)	Cellule ouverte	Cellule fermée	Cellule ouverte	Cellule fermée
			P0 = 26 bar		P0 = 26 bar	
G1	23,6	7,02E-04	3,32E-02	6,09E-03	4,65E-03	8,51E-04
G3	20,1	1,45E-03	4,23E-02	7,75E-03	5,46E-03	1,00E-03
G2	17,5	1,55E-03	5,21E-02	9,53E-03	6,27E-03	1,15E-03
G4	15,3	2,09E-03	6,37E-02	1,17E-02	7,17E-03	1,31E-03
G5	12,2	2,79E-03	8,94E-02	1,64E-02	8,99E-03	1,65E-03
Estimation	4,5		3,99E-01	7,31E-02	2,44E-02	4,47E-03

Evaluation des facteurs de surdimensionnement :

Maquette			DIERS diphasique homogène		DIERS monophasique gaz	
Essai	Pmax (bara)	A/V (1/m)	Cellule ouverte	Cellule fermée	Cellule ouverte	Cellule fermée
			P0 = 26 bar		P0 = 26 bar	
G1	23,6	1,31E-03	25,4	8,7	6,6	0,6
G3	20,1	7,86E-04	53,8	5,3	3,8	0,8
G2	17,5	2,16E-03	24,1	6,2	4,0	0,9
G4	15,3	2,30E-03	27,7	5,6	3,4	1,0
G5	12,2	3,00E-03	29,8	5,9	3,2	1,3

Système DCP 40 % dans le xylène en simulation incendie.

Comparaison des aires d'évent :

Maquette			A/V DIERS diphasique homogène				A/V DIERS monophasique gaz			
Essai	Pmax (bara)	A/V (1/m)	Cellule ouverte			Cellule fermée	Cellule ouverte			Cellule fermée
			P0 = 1 bar	P0 = 4,5bar	P0 = 26 bar		P0 = 1 bar	P0 = 4,5bar	P0 = 26 bar	
E1	21,44	1,41E-03	4,23E-03	1,33E-02	7,45E-02	8,04E-03	6,00E-04	1,84E-03	1,01E-02	1,09E-03
E3	14,0	2,12E-03	8,02E-03	2,51E-02	1,41E-01	1,52E-02	9,19E-04	2,82E-03	1,55E-02	1,68E-03
E4	9,5	2,56E-03	1,43E-02	4,48E-02	2,51E-01	2,71E-02	1,35E-03	4,14E-03	2,28E-02	2,46E-03
E2	1,7	2,75E-03	2,04E-01	6,39E-01	3,59E+00	3,87E-01	7,65E-03	2,35E-02	1,29E-01	1,40E-02

Evaluation des facteurs de surdimensionnement :

Maquette			A/V DIERS diphasique homogène				A/V DIERS monophasique gaz			
Essai	Pmax (bara)	A/V (1/m)	Cellule ouverte			Cellule fermée	Cellule ouverte			Cellule fermée
			P0 = 1 bar	P0 = 4,5bar	P0 = 26 bar		P0 = 1 bar	P0 = 4,5bar	P0 = 26 bar	
E1	21,44	1,41E-03	3,0	9,4	52,8	5,7	0,4	1,3	7,2	0,8
E3	14,0	2,12E-03	3,8	11,9	66,6	7,2	0,4	1,3	7,3	0,8
E4	9,5	2,56E-03	5,6	17,5	98,2	10,6	0,5	1,6	8,9	1,0
E2	1,7	2,75E-03	74,1	232,3	1304,1	140,7	2,8	8,5	47,1	5,1

Système DCP 40 % dans le xylène en mode adiabatique.

Comparaison des aires d'évent :

Maquette			DIERS diphasique homogène			DIERS monophasique gaz		
Essai	Pmax (bara)	A/V (1/m)	Cellule ouverte		Cellule fermée	Cellule ouverte		Cellule fermée
			P0 = 4,5bar	P0 = 26 bar		P0 = 4,5bar	P0 = 26 bar	
F4	2,19E+01	7,70E-04	6,43E-03	2,19E-02	6,56E-03	9,03E-04	3,03E-03	9,08E-04
F2	1,71E+01	1,38E-03	9,32E-03	3,17E-02	9,50E-03	1,16E-03	3,88E-03	1,16E-03
F1	4,50E+00	2,43E-03	6,91E-02	2,35E-01	7,04E-02	4,40E-03	1,48E-02	4,42E-03
F3	1,92E+00	2,58E-03	2,51E-01	8,56E-01	2,56E-01	1,03E-02	3,46E-02	1,04E-02

Evaluation des facteurs de surdimensionnement :

Maquette			DIERS diphasique homogène			DIERS monophasique gaz		
Essai	Pmax (bara)	A/V (1/m)	Cellule ouverte		Cellule fermée	Cellule ouverte		Cellule fermée
			P0 = 4,5bar	P0 = 26 bar		P0 = 4,5bar	P0 = 26 bar	
F4	21,9	7,70E-04	8,4	28,4	8,5	1,2	3,9	1,2
F2	17,1	1,38E-03	6,8	23,0	6,9	0,8	2,8	0,8
F1	4,5	2,43E-03	28,4	96,7	29,0	1,8	6,1	1,8
F3	1,9	2,58E-03	97,5	331,7	99,3	4,0	13,4	4,0

Système tBPEH 25 % dans le xylène simulation incendie.

Comparaison des aires d'évent :

Maquette			DIERS diphasique homogène				DIERS monophasique gaz			
Essai	Pmax (bara)	A/V (1/m)	Cellule ouverte			Cellule fermée	Cellule ouverte			Cellule fermée
			P0 = 1 bar	P0 = 4,5bar	P0 = 26 bar		P0 = 1 bar	P0 = 4,5bar	P0 = 26 bar	
D1	19,8	7,64E-04	4,53E-04	1,25E-02	3,93E-02	6,36E-03	1,14E-04	3,01E-03	9,33E-03	1,51E-03
D2	15,9	1,35E-03	6,29E-04	1,73E-02	5,46E-02	8,84E-03	1,42E-04	3,75E-03	1,16E-02	1,88E-03
D3	9,8	2,27E-03	1,30E-03	3,58E-02	1,13E-01	1,83E-02	2,30E-04	6,09E-03	1,89E-02	3,05E-03
D4	9,5	2,60E-03	1,36E-03	3,75E-02	1,18E-01	1,91E-02	2,37E-04	6,28E-03	1,95E-02	3,15E-03

Evaluation des facteurs de surdimensionnement :

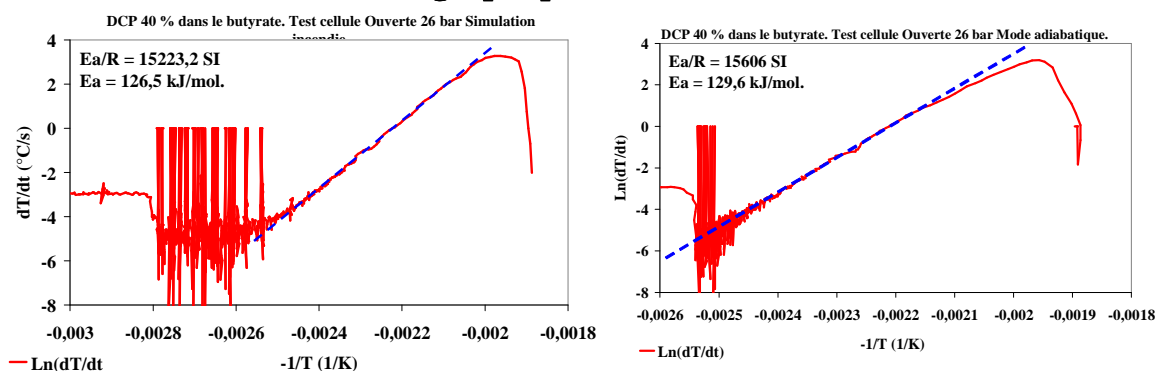
Maquette			DIERS diphasique homogène				DIERS monophasique gaz			
Essai	Pmax (bara)	A/V (1/m)	Cellule ouverte			Cellule fermée	Cellule ouverte			Cellule fermée
			P0 = 1 bar	P0 = 4,5bar	P0 = 26 bar		P0 = 1 bar	P0 = 4,5bar	P0 = 26 bar	
D1	19,8	7,64E-04	0,6	16,3	51,4	8,3	0,1	3,9	12,2	2,0
D2	15,9	1,35E-03	0,5	12,8	40,4	6,5	0,1	2,8	8,6	1,4
D3	9,8	2,27E-03	0,6	15,8	49,7	8,0	0,1	2,7	8,3	1,3
D4	9,5	2,60E-03	0,5	14,4	45,5	7,4	0,1	2,4	7,5	1,2

Annexe III : Détermination graphique des énergies d'activation à partir des essais calorimétriques.

L'énergie d'activation de chaque système peut être évaluée à partir de la courbe $\ln(dT/dt) = f(-1/T)$ dont la pente d'initiation de la réaction vaut E_a/R , pour des essais en cellule ouverte sous forte pression initiale d'azote (dans laquelle la vaporisation est négligeable).

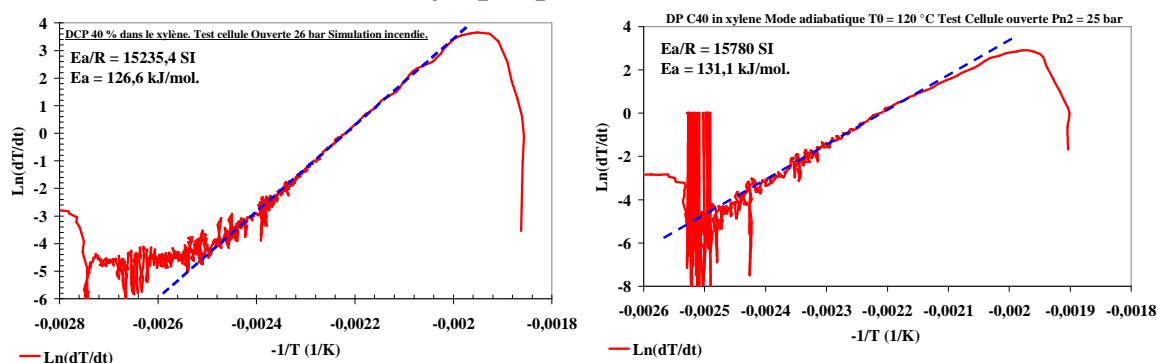
DCP 40 % en masse dans le butyrate.

Données bibliographiques : $E_a = 125$ à 140 kJ/mol.



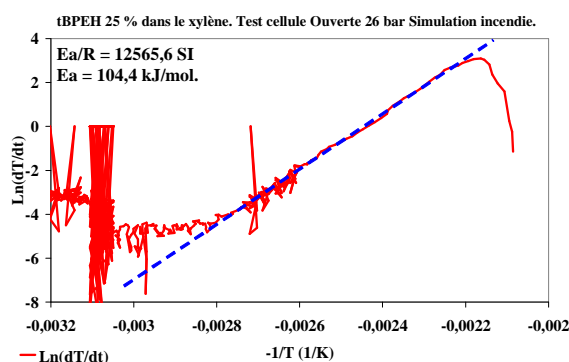
DCP 40 % en masse dans le xylène.

Données bibliographiques : $E_a = 125$ à 140 kJ/mol.



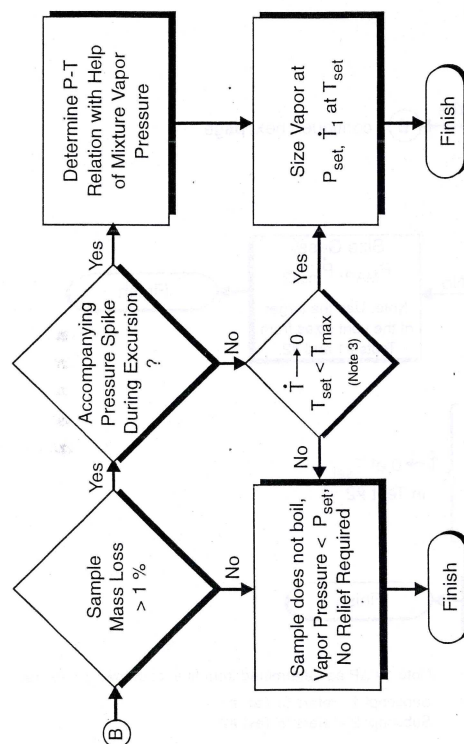
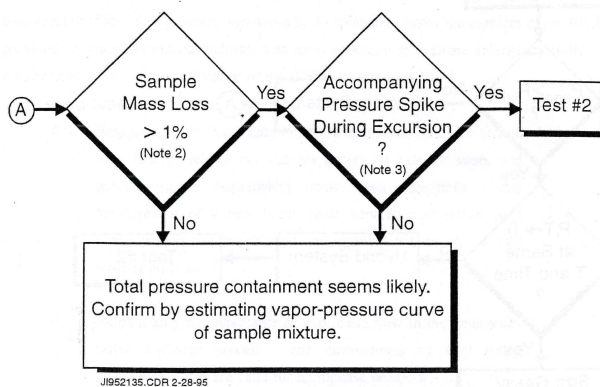
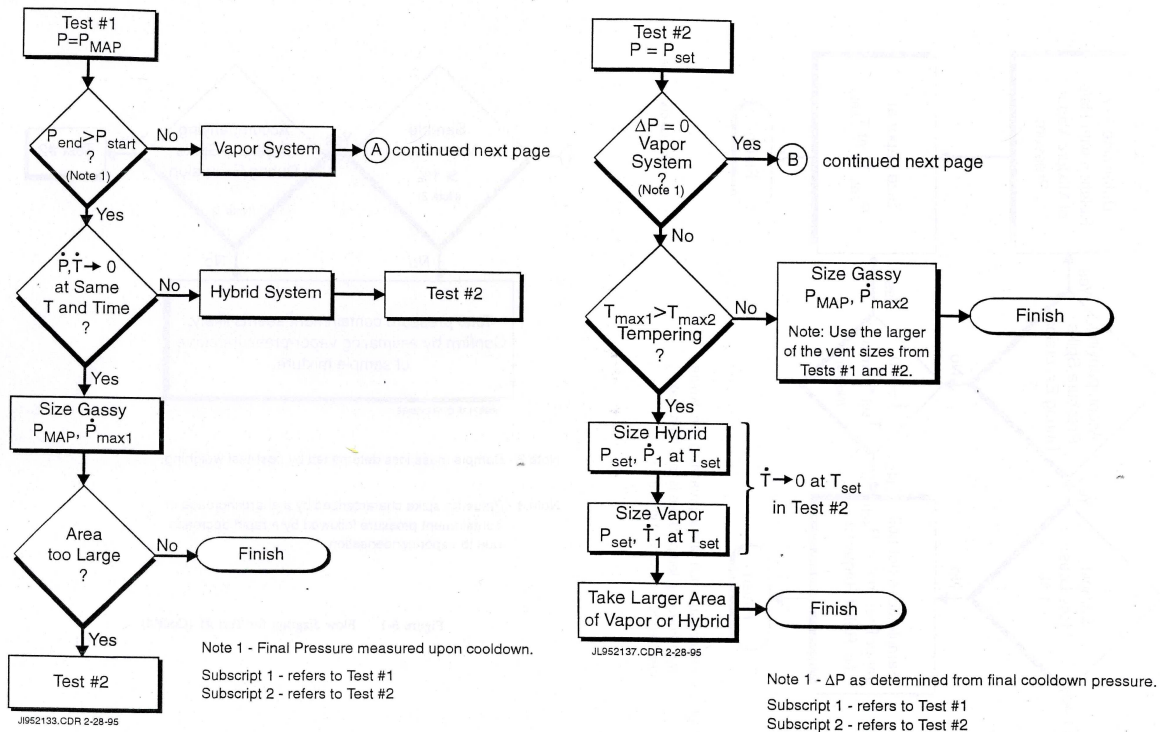
tBPEH 25 % en masse dans le xylène.

Données bibliographiques : $E_a = 123$ à 125 kJ/mol.



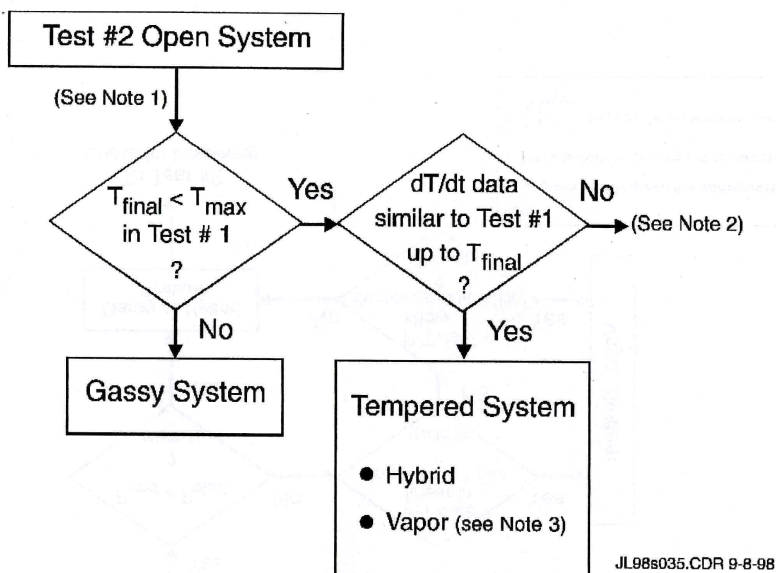
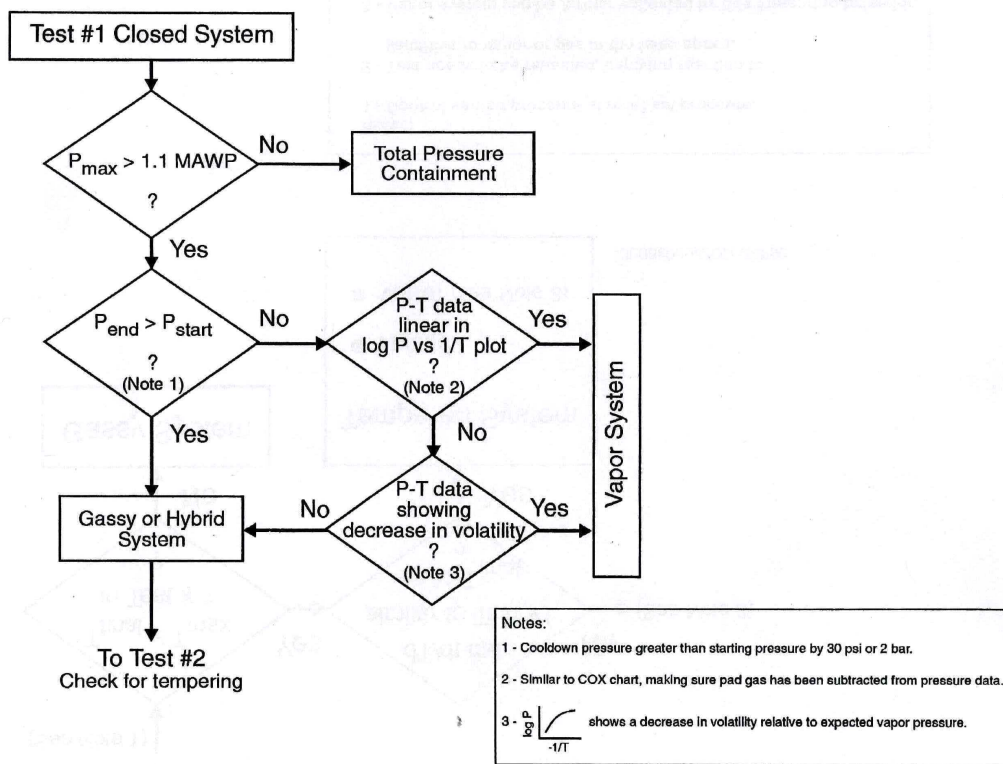
Annexe IV : Diagrammes de décision à partir des essais calorimétriques.

Diagramme de décision RSST (FAI Manuel RSST).



Note 3 - Temperature rise rate approaching zero where the tempering temperature is less than max. temperature observed in test #1.

Diagramme de décision VSP (Leung 2003).



Annexe V : Méthode de Calcul de Level-Swell.

Principe des calculs.

Les solvants utilisés durant l'étude expérimentale sont faiblement visqueux et non moussants. En considérant que les solutions se comportent globalement comme le solvant de ce point de vue, le régime de level-swell le plus approprié est le régime churn-turbulent.

$$U_{\infty} = 1,53 \left[\frac{\sigma^* g}{\rho_l} \right]^{\frac{1}{4}} \quad \text{Equation i}$$

$\sigma = 3,5309.10^{-2} \text{ N/m}$ Pour le xylène (**Daubert et al. 1989**). Nous n'avons pas pu avoir la tension de surface du butyrate ($\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$). Nous avons donc assimilé le butyrate au di n-octyl ether ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$, $\sigma = 3,0125.10^{-2} \text{ N/m}$).

Dans le cas de systèmes majoritairement gazogènes, $J_{g\infty}$ est défini par :

$$J_{g\infty} = \dot{m}_g * \frac{\rho_l}{\rho_g} * H(1 - \alpha_D) = \frac{2\alpha_D}{1 - C_0\alpha_D} * U_{\infty} \quad \text{Equation ii}$$

Pour les calculs numériques, nous avons pris $C_0 = 1,5$; $H = V/A_x$.

$\dot{m}_g \text{ (Kg/(Kg.s))}$ est évalué à partir d'essais calorimétriques en cellule fermée sous 26 bara. Nous avons choisi cet essai car nous savons qu'il majore \dot{m}_g :

$$\dot{m}_g = \frac{1}{m_t} * \frac{V_e M_{wg}}{RT_e} * \left(\frac{dP_e}{dt} \right)_{\max}$$
$$\rho_g = \frac{P_{\max} * M_{wg}}{R(T)_{\dot{m}_{g,\max}}}$$

L'Equation ii devient donc :

$$\frac{(T)_{\dot{m}_{g,\max}} * V_e * \left(\frac{dP_e}{dt} \right)_{\max}}{m_t * T_e * P_{\max}} * \frac{V * \rho_l (1 - \alpha_D)}{U_{\infty} * A_x} = \frac{2\alpha_D}{1 - C_0\alpha_D}$$

Soit le facteur K défini tel que :

$$K = \frac{(T)_{\dot{m}_g, \max} * V_e * \left(\frac{dP_e}{dt} \right)_{\max} * \rho_l}{m_i * T_e * U_{\infty} * Ax} = cste.$$

Nous avons donc :

$$K * \frac{V}{P_{\max}} = \frac{2\alpha_D}{(1 - C_0\alpha_D)(1 - \alpha_D)} \quad \text{Equation iii}$$

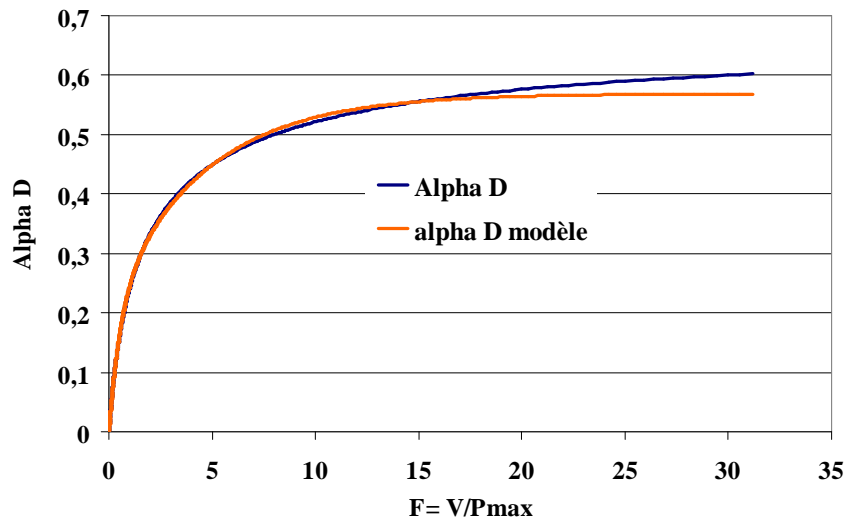
Nous pouvons définir une fonction F tel que :

$$F = K * \frac{V}{P_{\max}} = \frac{2\alpha_D}{(1 - C_0\alpha_D)(1 - \alpha_D)} \quad \text{Equation iv}$$

F dépend donc des données expérimentales (rapport V/P_{max}), mais a une valeur bien définie pour une valeur donnée de α_D . Nous avons pu établir une corrélation entre F et α_D .

$$\alpha_D = y_0 + A_1 \exp\left(-\frac{F}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{F}{t_2}\right) \quad \text{Equation v}$$

$$y_0 = 0,006 ; A_1 = 0,36081 ; t_1 = 4,53938 \\ A_2 = 0,20726 \quad t_2 = 0,55486.$$



A partir des données expérimentales (F), nous pouvons donc calculer α_D pour chaque essai.

Si $\alpha_D > \alpha_0$ alors l'écoulement est diphasique avec une fraction de vide égale à α_i :

$$\alpha_i = \frac{2\alpha_0}{1 + C_0\alpha_0} \quad \text{Equation vi}$$

Si $\alpha_D > \alpha_0$ alors l'écoulement est monophasique gaz et $\alpha_i = 1$.

Calculs numériques.

DCP 40 % en masse dans le butyrate.

	Simulation incendie	Mode adiabatique
(T)max K	509,45	511,05
Ve (m3)	3,70E-03	3,70E-03
(dPe/dt)max (Pa/s)	84000	66000
mt (Kg)	0,077	0,077
ro liquide (Kg/m3)	870	870
U _∞ (m/s)	0,2087	0,2087
Ar (m²)	1,96E-03	1,96E-03
Te (K)	303,15	303,15
K = (unité SI, P en Pa)	1,44E+10	1,14E+10

DP 40 % dans le butyrate Simulation incendie

Test	A/V (1/m)	V m3	Pmax bara	m0 Kg	F SI	α0	αD	Ecoulemen à l'événement	αi	Perte de liquide (%)
C1	7,89E-04	1,16E-04	34,4	0,0805	0,48570206	0,3	0,16	Gaz	1,00	0,00
C2	1,31E-03	1,30E-04	38,1	0,0923	0,49146068	0,3	0,16	Gaz	1,00	0,00
C3	2,30E-03	1,08E-04	15,7	0,0756	0,9908194	0,3	0,24	Gaz	1,00	0,00
C4	2,16E-03	1,30E-04	18,2	0,0952	1,02882703	0,3	0,25	Gaz	1,00	0,00
C5	3,00E-03	1,10E-04	15,2	0,0767	1,04236422	0,3	0,25	Gaz	1,00	0,00

DP 40 % dans le butyrate adiabatique T0 =120 °C

Test	A/V (1/m)	V m3	Pmax bara	m0 Kg	F SI	α0	αD	Ecoulemen à l'événement	αi	Perte de liquide (%)
G1	7,02E-04	1,26E-04	23,6	0,08792	0,60611554	0,30	0,18	Gaz	1,00	0,00
G2	1,55E-03	1,07E-04	17,5	0,07505	0,69413286	0,30	0,20	Gaz	1,00	0,00
G3	1,45E-03	1,22E-04	20,1	0,08575	0,68906573	0,30	0,20	Gaz	1,00	0,00
G4	2,09E-03	1,27E-04	15,31	0,08864	0,94172783	0,30	0,24	Gaz	1,00	0,00
G5	2,79E-03	1,15E-04	12,2	0,08072	1,07012592	0,30	0,25	Gaz	1,00	0,00

DCP 40 % en masse dans le xylène.

	Simulation incendie	Mode adiabatique
(T)max K	512,45	505,65
Ve (m3)	3,70E-03	3,70E-03
(dPe/dt)max (Pa/s)	130000	40000
mt (Kg)	0,0733	0,0728
ro liquide (Kg/m3)	870	870
U _∞ (m/s)	0,2167	0,2167
Ar (m²)	1,96E-03	1,96E-03
Te (K)	303,15	303,15
K = (unité SI, P en Pa)	2,27E+10	6,93E+09

DP 40 % dans le xylène Simulation incendie

	A/V	V	Pmax	m0	F	α_0	α_D	Ecoulemen à l'évén	α_i	Perte de liquide (%)
Test	(1/m)	m3	bara	Kg	SI					
E1	1,41E-03	1,28E-04	21,4	0,08534	1,356725403	0,30	0,28	Gaz	1,00	0,00
E2	2,75E-03	1,28E-04	1,68	0,08535	17,2820974	0,30	0,56	Diphasique	0,41	37,24
E3	2,12E-03	1,08E-04	14	0,07209	1,749812362	0,30	0,31	Diphasique	0,41	2,06
E4	2,56E-03	1,10E-04	9,53	0,07361	2,618156151	0,30	0,36	Diphasique	0,41	9,16

DCP 40 % dans le xylène Mode adiabatique T0 =120 °C

	A/V	V	Pmax	m0	F	α_0	α_D	Ecoulemen à l'évén	α_i	Perte de liquide (%)
Test	(1/m)	m3	bara	Kg	SI					
F1	2,43E-03	1,20E-04	4,5	0,0802	1,849065268	0,3	0,32	Diphasique	0,41	3,03
F2	1,38E-03	1,24E-04	17,1	0,08265	0,502815994	0,3	0,16	Gaz	1,00	0,00
F3	2,58E-03	1,24E-04	1,92	0,08302	4,478204947	0,3	0,43	Diphasique	0,41	19,15
F4	7,70E-04	1,16E-04	21,92	0,077	0,366944978	0,3	0,13	Gaz	1,00	0,00

tBPEH 25 % en masse dans le xylène.

	Simulation incendie
(T)max K	462,25
Ve (m3)	3,70E-03
(dPe/dt)max (Pa/s)	70000
mt (Kg)	0,06761
ro liquide (Kg/m3)	870
U ∞ (m/s)	0,2167
Ar (m²)	1,96E-03
Te (K)	303,15
K = (unité SI, P en Pa)	1,19E+10

tBPEH 25 % dans le xylène Simulation incendie

	A/V	V	Pmax	m0	F	α_0	α_D	Ecoulemen à l'évén	α_i	Perte de liquide (%)
Test	(1/m)	m3	bara	Kg	SI					
D1	7,64E-04	1,16E-04	19,8	0,07121	0,699780294	0,3	0,20	Gaz	1,00	0,00
D2	1,35E-03	1,24E-04	15,2	0,07639	0,974421833	0,3	0,24	Gaz	1,00	0,00
D3	2,27E-03	1,24E-04	9,3	0,07651	1,592603427	0,3	0,303	Diphasique	0,41	0,41
D4	2,60E-03	1,24E-04	9,5	0,07651	1,559074934	0,3	0,3003	Diphasique	0,41	0,04

Annexe VI : Méthode de Calcul des pressions de vapeur saturantes des solvants purs et des solutions.

Pour les solvants purs, le calcul approximatif de la pression de vapeur saturante peut se faire à l'aide d'une formule issue de l'équation de Clapeyron, en prenant comme hypothèses — entre autres — que la vapeur se comporte comme un gaz parfait et que l'enthalpie de vaporisation ne varie pas avec la température dans la plage considérée.

$$\ln\left(\frac{P_{v,sat}}{P_0}\right) = \frac{M \cdot L_v}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$

T₀ : température d'ébullition à la pression P₀ ; P_{v, sat} : pression de vapeur saturante à la température T ; M : masse molaire de la substance ; L_v : chaleur latente de vaporisation ; R : constante des gaz parfaits.

Valeurs numériques : (Sources www.chemexper.com et FDS des produits).

Solvant	Lv (J/kg)	P0 (bar)	T0 (K)	Teb (K)	M (kg/mol)
Acetyl tributyl citrate	2,40E+05	1,07E-03	443	600	0,402
Bis(2-ethylhexyl) adipate	1,77E+05	2,67E-02	523	690	0,37
Butyl Glycol	2,94E+05	8,00E-03	293	444	0,118
Butyrate	3,06E+05	8,80E-08	298	553	0,286
Decaline	3,22E+05	1,33E-03	296	468	0,138
Dodecane	2,66E+05	8,30E-04	298	488	0,17
Tetraline	4,90E+05	5,00E-05	298	481	0,132
Xylène	3,83E+05	8,00E-03	293	413E	0,106

Pour les solutions, les pressions de vapeur sont calculées en tenant compte de la dilution et par la loi de Raoult qui dit que si un composé est contenu dans un mélange, sa pression de vapeur vaut :

$$P_i = P_{si} * X_i$$

Avec P_{si} la pression de vapeur saturante du composé i pure et X_i sa fraction molaire dans le mélange.

Nous connaissons la fraction massique des solutions testées. Il nous faut remonter aux fractions molaires équivalentes. Par définition, la fraction molaire d'un constituant i dans un mélange vaut : $X_i = n_i/n_t$ avec n_i et n_t respectivement le nombre de moles du constituant i et le nombre total de mole du mélange. Soit Y_i la fraction massique du constituant i dans le mélange. Nous avons donc la relation analogue $Y_i = m_i/m_t$ avec m_i et m_t respectivement la masse de i et la masse totale du mélange. Nous avons donc :

$$X_i = \frac{\frac{1}{M_i} * Y_i * m_t}{\frac{1}{M_i} * Y_i * m_t + \frac{1}{M_s} * (1 - Y_i) * m_t} = \frac{\frac{1}{M_i} * Y_i}{\frac{1}{M_i} * Y_i + \frac{1}{M_s} * (1 - Y_i)}$$

Avec M_s et M_i les masses molaires du solvant et du constituant i .

Dans le cas de la solution de peroxyde de dicumyl à 40 % en masse dans le xylène, nous avons: $M_i = 270$ g/mol ; $M_s = 106$ g/mol. La fraction molaire du solvant vaut $X_{\text{xylène}} = 0,79$. Et dans le cas de la solution tBPEH 25 % en masse dans le xylène, nous avons : $M_i = 216$ g/mol; $M_s = 106$ g/mol. La fraction molaire du solvant vaut $X_{\text{xylène}} = 0,86$.

École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

N° d'ordre: 509 GP

Name: Wilfried Saturnin MINKO.

Title: Runaway reactions: Study of emergency vent sizing methods for hybrid untempered systems.

Speciality: Process Engineering.

Keywords: Runaway reactions; Vent sizing; untempered system; DIERS methodology; Organic peroxide.

Abstract:

DIERS developed simplified emergency vent sizing methods to protect vessels from overpressures. When applied to untempered systems, DIERS methodology can be overly conservative. Some similarity tools (like UN 10 L reactor) lead to more realistic vent sizes. They are however very constraining. A former study led to building a new similarity vent sizing tool at laboratory scale: the 0.1 L scale model. It was partially validated by a comparative study between the new tool and UN 10 L reactor, of the thermal decomposition of cumene hydro peroxide (CHP) 30 % w/w in 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (butyrate). The 0.1 L scale model then allowed a better understanding of the blowdown course and assessment of vent sizes from DIERS methodology for untempered systems.

This work was aimed at widening that understanding and at a better identification of the origin of DIERS method being so much oversizing. The method was improving the scale model, testing new chemical systems and especially changing the vapour contents of these chemical systems.

We added a real time measurement of vented gas volume to the scale model. A study of thermal leaks allowed verifying that the scale model can be used for simulating not only fire scenarios but also adiabatic ones.

We then looked for solutions as near as possible from the pure gassy case (vapour influence as low as possible): dycumyl peroxide (DCP) and tert-butylperoxy-2-ethylhexanoate (tBPEH) in butyrate. Study of the decomposition of the same peroxides in a more volatile solvent (xylene) then allowed measuring the sensitivity of the blowdown and the DIERS method to vaporisation. Studying these systems in both closed and open test cells (adiabatic calorimetry) incidentally showed that these two methods lead to very different assessments for gas flow rate.

Studying blowdown course allowed confirmation of forecast qualitative trends: the more vaporisation exits, the more kinetics are sensitive to vent size. A more surprising observation is that a temperature stabilisation due to ebullition is always observed after the second pressure peak, even for the most gassy system (DCP in butyrate).

For nearly pure gassy system, we concluded that the main origin of DIERS method being oversizing is the assumption of a homogenous flow regime inside the reactor (level-swell) and thus two-phase flow through the safety vent whereas real flow is gaseous. A less important source is the type of calorimetric test used for sizing (closed or open test). For untempered systems sensitive to vaporisation, oversizing is moreover due to the vaporisation effect, which is not taken into account in DIERS methods.

École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

N° d'ordre : 509 GP

Nom : Wilfried Saturnin MINKO.

Titre : Emballements thermiques de réactions : Etude des méthodes de dimensionnement des événements de sécurité applicables aux systèmes hybrides non tempérés.

Spécialité : Génie des Procédés.

Mots clefs : Emballement de réaction ; Dimensionnement d'événements de sécurité ; Système non tempéré ; Méthode DIERS ; Peroxyde organique.

Résumé :

Les travaux issus du DIERS ont permis de développer des méthodes simplifiées de dimensionnement des événements pour la protection des enceintes en cas d'emballement de réaction. Appliquée aux systèmes non tempérés (ceux pour lesquels stabiliser la pression ne stabilise pas la température), la méthode DIERS peut conduire à des tailles d'événement très surdimensionnées. Des méthodes en similitude, qui reproduisent le scénario d'emballement dans un réacteur pilote, conduisent à des tailles d'événement plus réalistes. Mais ces méthodes sont lourdes à mettre à œuvre. Une étude antérieure à la nôtre a conduit au développement d'une maquette en similitude à l'échelle du laboratoire (0,1 L). Elle a été partiellement validée par une étude comparative de la décomposition d'une solution d'hydroperoxyde de cumène (HPOC) à 30 % en masse dans du 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (ou butyrate) entre la maquette à 0,1 L et le réacteur ONU 10 L. L'usage de la maquette à 0,1 L a ainsi permis de commencer à mieux comprendre le déroulement du blowdown (vidange d'un réacteur sous pression à travers une ligne d'événement) et d'évaluer la méthode DIERS pour un système non tempéré.

L'objectif de notre étude a été d'élargir cette compréhension et de mieux identifier l'origine du caractère surdimensionnant de la méthode DIERS en améliorant la maquette, en abordant de nouveaux systèmes chimiques, et surtout en faisant varier la quantité de vapeur dans les systèmes étudiés.

Nous avons complété la maquette en similitude 0,1 L par un système de mesure du volume de gaz évacué. Nous avons réalisé une étude des fuites thermiques qui a montré que cette maquette permet non seulement de reproduire des scénarios d'incendie, mais aussi des scénarios adiabatiques.

Puis nous avons recherché des solutions qui se rapprochent le plus possible d'un pur gassy (influence de la vapeur aussi faible que possible) : peroxyde de dycumyl (DCP) et dans une moindre mesure tert-butylperoxy-2-ethylhexanoate (tBPEH) dans le butyrate ou le dodécane. L'étude de la décomposition des mêmes peroxydes dans un solvant plus volatil (le xylène) a ensuite permis de mesurer la sensibilité du blowdown et de la méthode DIERS à la vaporisation. L'étude de ces systèmes en cellule fermée et en cellule ouverte (calorimétrie adiabatique) a accessoirement montré que ces deux méthodes conduisent à évaluer un débit de gaz produit très différent.

L'étude du déroulement du blowdown a permis de confirmer les tendances qualitatives attendues : plus il y a vaporisation, plus la cinétique est sensible à la taille de l'événement. Un constat plus surprenant est qu'il y a toujours stabilisation de la température due à une ébullition après le deuxième pic de pression, même pour le système le plus proche d'un pur gassy (DCP dans le butyrate).

Pour les systèmes proches d'un pur gassy, notre étude nous a conduit à conclure que le surdimensionnement des méthodes DIERS est essentiellement dû à l'hypothèse de régime homogène dans le réacteur et d'écoulement diphasique homogène à travers l'événement, alors cette hypothèse n'est pas vérifiée. Une part moins importante provient de la nature de l'essai calorimétrique utilisé pour le dimensionnement (cellule ouverte ou cellule fermée). Pour les systèmes non tempérés qui présentent une sensibilité à la vaporisation, il faut ajouter l'influence de la vaporisation sur la cinétique de réaction, qui n'est pas prise en compte par la méthode DIERS. Le surdimensionnement peut alors atteindre trois ordres de grandeur !